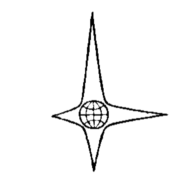


ИЗДАТЕЛЬСТВО
«МИР»

LABORATORNÍ TECHNIKA ORGANICKÉ CHEMIE

Bořivoj Keil, Vlastimil Herout,
Miloš Hudlický, Ivan Ernest,
Miroslav Protiva, Jiří Gut
Rudolf Komers, Josef Morávek

Redaktor
BOŘIVOJ KEIL

NAKLADATELSTVÍ ČESKOSLOVENSKÉ
AKADEMIE VĚD
Praha 1963

ЛАБОРАТОРНАЯ ТЕХНИКА ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ПОД РЕДАКЦИЕЙ
Б. КЕЙЛА

Перевод с чешского
канд. хим. наук В. А. ВАВЕРА
канд хим. наук Ц. А. ЕГОРОВА и А. Н. УШАКОВА

Под редакцией
доктора хим. наук профессора Л. Д. БЕРГЕЛЬСОНА

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
МОСКВА
1966

УДК 542.2

Издание представляет собой практическое руководство для углубленного овладеиия техникой эксперимента в оргаиической химии. Книга написана коллективом авторов — сотрудников Института органической химии и биохимии Академии иаук Чехословакии. Этот институт является одним из ведущих в Европе по исследованиям в органической химии и биохимии. В книге отражены самые последние достижения в этой области. Это обстоятельство делает кингу весьма цениой для студентов, иачииающих работать в лаборатории, и молодых специалистов.

Книга предназначена для химиков-органиков, работающих как в научио-исследовательских институтах, так и иа промышлениых предприятиях. Оиа будет полезна также биологам, биохимикам и медикам, которым при разрешеиии специфических проблем часто приходится прибегать к помощи того или иного метода органической химии.

Редакция литературы по химии

ПРЕДИСЛОВИЕ

В классический период развития органической химии, длившийся почти столетие, экспериментатор обходился, как правило, небольшим числом сравнительно простых типовых методов. Для овладения экспериментальной техникой тех лет достаточно было научиться осуществлять синтез нескольких десятков соединений, так как основные операции выделения и очистки веществ часто повторялись и мало отличались друг от друга. За последние десятилетия арсенал методов и приемов, применяемых в органической лаборатории, неимоверно вырос. Особенно много принципиально нового введено в методы выделения веществ, эффективность которых неизмеримо возросла благодаря внедрению различных видов хроматографии, противоточного распределения, электрофореза и т. д. Появился целый набор специальных приемов для работы в микро- и полумикромасштабах. Такие методы, как хроматография в тонких слоях и на бумаге, в сочетании с физическими методами идентификации и контроля позволили органикам непрерывно следить за ходом химических реакций или процессов разделения веществ.

Этот прогресс намного расширил возможности исследователей, но вместе с тем выдвинул ряд новых проблем в области их подготовки. В результате накопленного огромного опыта на любом этапе исследовательской работы теперь используются десятки и сотни приемов, небольших или значительных усовершенствований, которые обычно не описываются в литературе. Такие приемы, как правило, передаются более опытными товарищами в самом процессе исследовательской работы. Настоящая книга в значительной мере выполняет роль такого опытного наставника. Она написана коллективом чехословацких ученых, каждый из которых является блестящим экспериментатором и признанным специалистом в своей области. Главное достоинство этой книги состоит в том, что в ней нашел отражение большой личный опыт авторов. Вместе с тем книга представляет собой интересную попытку создать одновременно практическое руководство к действию и систематическое пособие по лабораторной технике, позволяющее экспериментатору выбрать наиболее пригодный метод работы на основе обширного библиографического материала.

В настоящем издании «Лабораторной техники органической химии» произведены незначительные сокращения. Опущены описания методов кристаллизации, достаточно подробно изложенных во всех обычных учебных и методических руководствах, и глава о записи результатов экспери-

мента и подборе литературы. Опущены также некоторые детали, специфические для работы в лабораториях ЧССР. Что касается приведенных в книге торговых названий материалов, то мы сочли целесообразным их сохранить, указав в ряде случаев синонимы, принятые в СССР. Маркировка и некоторые требования иностранных стандартов заменены нашими ГОСТами. Имеющиеся в книге списки монографий и обзоров дополнены новыми источниками, появившимися на русском языке.

Главы I, IV, XI, XVI, XVII, XXII, XXV и XXVII переведены А. Н. Ушаковым, главы II, III, V, VII, XII — XV, XVIII, XXI, XXIII и XXIV—канд. хим. наук В. А. Вавером, главы VI, VIII, IX, X, XIX, XX и XXVI—канд. хим. наук Ц. А. Егоровым. В работе по редактированию принимал участие канд. хим. наук В. И. Майминд (гл. XXV).

Л. Бергельсон

ГЛАВА I

Лабораторные материалы

В. ГЕРОУТ,
М. ГУДЛИЦКИЙ,
Б. КЕЙЛ

1. СТЕКЛО И КВАРЦ

1.1. Свойства стекла

Большинство химических лабораторных работ проводят в стеклянной посуде и в стеклянных приборах. Объясняется это химическими, физическими и оптическими свойствами стекла.

Лабораторное стекло прежде всего должно быть устойчивым к воздействию химических агентов. Оно не должно в заметной степени выщелачиваться под действием воды, кислот или щелочей даже при повышенном давлении. Этим требованиям лучше всего отвечает стекло, в котором значительная часть щелочи, входящая в его состав, заменена на окислы металлов, менее растворимые в воде.

Из физических свойств стекла наибольшее значение имеет линейное расширение, которое выражается коэффициентом линейного расшире-

Таблица 1

Константы некоторых сортов лабораторного стекла

Сорт стекла	$\alpha \cdot 10^{-7}$	Температура размягчения, °С	Температура перехода, °С	Термостойкость, °С
Сиал	47	590	560	220
Симакс	32	590	500	310
Силибор	8	890	—	1000
Кавалер 35	62	590	560	160
Палекс	63	570	540	170
Унигост	94	530	500	105
Молибденовое стекло	50	590	560	250
Иенское G20	46—51	585	505	210
Дуран	38	570	535	270
Разотерм	33	—	527	—
Супремакс	33	760	730	300
Пирекс	30—37	600	560	330
Викор	8	890	790	1000
Кварц	5	1200	—	—

ния α. При повышении температуры стекло размягчается, причем коэффициент α уменьшается и стойкость стекла к резким колебаниям температур увеличивается. Термостойкость особенно важна для стекла, из которого изготовляют посуду, используемую для кипячения. Термостойкость зависит не только от линейного расширения стекла, но также и от способа изготовления стекломассы, ее эластичности, теплопроводности и в значительной степени от толщины и однородности стенок сосуда. Оценку термостойкости производят по результатам практического испытания; оно заключается в определении максимального перепада температур (°C) (быстрое погружение в холодную воду нагретого сосуда), который выдерживает стекло с сохранением целости сосуда. В табл. 1 приведены константы наиболее употребимых боросиликатных и других стекол.

1.2. Сорта химического стекла

В настоящее время лабораторную посуду готовят в основном из боросиликатных стекол, обладающих хорошей термостойкостью и химической инертностью. К наиболее известным маркам стекол следует отнести чехословацкие стекла сиал и симакс, немецкие стекла иенское G20, дуран, разотерм, супремакс и американское стекло пирекс.

Стекло *сиал* используют для изготовления обычной лабораторной посуды и большинства приборов. Этот сорт стекла отличается высокой устойчивостью к действию химических реагентов при нагревании и обладает достаточной термостойкостью.

Высокая термостойкость стекла *симакс* позволяет увеличить толщину стенок сосудов. Поэтому его применяют для изготовления толстостенных приборов и сосудов больших размеров, обладающих повышенной механической прочностью.

Более старые сорта стекол *кавалер 35* и *палекс* до сих пор используют для изготовления некоторых технических изделий: кавалер 35 — для производства эксикаторов и бутылей, а палекс — для изготовления некоторых прессованных изделий.

Среди немецких сортов наибольшей известностью пользуются иенские стекла. *Иенское стекло G20* представляет собой лабораторное стекло, обладающее высокой термостойкостью. Оно хорошо поддается обработке, имеет постоянный состав и одновременно очень устойчиво к воздействию воды, кислот и щелочей.

Стекло *дуран* отличается исключительно низким коэффициентом температурного расширения. Оно особенно пригодно для изготовления механически прочных и термостойких толстостенных сосудов. Однако в отличие от стекла G20, этот сорт менее устойчив к действию щелочей.

Иенское стекло *разотерм* по свойствам превосходит дуран, главным образом в отношении термостойкости. Изготовленные из него сосуды обладают высокой механической прочностью при большой толщине стенок и при резких колебаниях температуры.

Другие сорта иенских стекол предназначены для специальных целей. Стекло *супремакс*, выдерживающее нагревание до 800°, представляет собой специальное стекло для работы при высоких температурах. Оно особенно пригодно для изготовления трубок для сжигания, контактных трубок и т. д. Для работы под давлением предназначены так называемый *фельзенглас*, выдерживающий давление до 17 *ат*, и *дуробакс*, выдерживающий давление до 30 *ат*. Стекла обоих сортов пригодны для изготовления

водомерных стекол, напорных сосудов, вплавляемых трубок и т. д. Для изготовления пробирок, ампул, колб и т. д. используют стекло *фиолакс*, устойчивое к выщелачиванию.

Трубки из иенских стекол всегда помечают продольной цветной полосой: иенское G20 — красной, фельзенглас — синей, дуробакс — светло-красной, бесцветный фиолакс — черной и коричневой, фиолакс — синей.

Американское стекло *пирекс* представляет собой боросиликатное стекло с очень хорошими свойствами; его используют для тех же целей, что и иенское стекло G20. Оно размягчается при очень высокой температуре и поэтому для обработки требует кислородного пламени.

Некоторые виды аппаратуры, преимущественно те, которые не несут температурной нагрузки, можно изготовлять из более мягких и менее стойких сортов стекла, особенно если их выдувают из трубок с применением воздуходувки. Для этой цели используют алюмосиликатные стекла, размягчающиеся несколько выше 500° и легко поддающиеся обработке. Стекла этого типа обладают достаточной стойкостью к воздействию химических реагентов. Из легкоплавких стекол изготовляют и стеклянные трубки для мелких стеклодувных работ. В качестве примера можно привести чехословацкое стекло унигост или специально применяемое для производства термометров стекло PN.

1.3. Кварц

Кварцевое стекло обладает наибольшей стойкостью к действию высоких температур и температурным перепадам. Оно размягчается лишь при температуре выше 1500° и имеет необычайно низкий коэффициент линейного расширения ($0{,}54\cdot10^{-6}$). Поэтому небольшие изделия из кварцевого стекла, нагретые до красного каления, выдерживают даже мгновенное охлаждение водой. Известно два сорта кварцевого стекла: прозрачный кварц, приготовленный из плавленого кристаллического кварца, содержащий очень мало пузырьков, и молочно-матовый из чистого кремневого песка. Мутность последнего объясняется большим числом пузырьков воздуха, которые при плавке не могут быть удалены вследствие высокой вязкости расплава. Изделия из мутного кварцевого стекла по своим свойствам почти не уступают изделиям из прозрачного кварца, конечно, за исключением оптических свойств.

Изделия из прозрачного кварцевого стекла прозрачны не только для видимых, но и для ультрафиолетовых лучей. Поэтому из него изготовляют детали оптических приборов и химической аппаратуры, предназначенных для работы в ультрафиолетовом свете.

Изделия из кварцевого стекла не следует нагревать длительное время выше 1100°, так как при этом происходит рекристаллизация аморфного кварца в α-кристобаллит с более высоким коэффициентом линейного расширения. Необходимо также помнить, что при высокой температуре кварц ведет себя как сильная кислота и разрушается не только щелочами, но и окислами металлов. В местах контакта в этом случае образуется легкоплавкое стекло, и изделие при охлаждении растрескивается. Вода вообще не действует на кварц, поэтому посуда из кварца является идеальной для проведения некоторых физико-химических работ. Воздействие на кварц минеральных кислот незначительно. Фтористоводородная и фосфорная кислоты при нагревании травят кварц.

1.4. Обращение со стеклом

Наряду с рядом достоинств стекло имеет также и специфические недостатки. Трудно привыкнуть к хрупкости стекла. При закреплении стеклянной посуды в штативах часто недооценивают давления при затягивании винта держателя. Стеклянные предметы рекомендуется закреплять в зажимах, снабженных прокладками из пробки или кусочками резиновых шлангов.

Много стеклянной посуды выбывает из строя из-за несоблюдения температурного перепада, который может выдержать тот или иной стеклянный прибор. Часто ошибочно считают, что толстостенный стакан лучше выдерживает нагревание, однако кипячение можно вести только в тонкостенных сосудах. При этом большое значение имеет их форма. Круглую колбу или колбу с вогнутым дном можно нагревать открытым пламенем (конечно, всегда лучше коптящим), в то время как с колбой с плоским дном так обращаться нельзя.

Очень большое значение имеет хорошая обработка стекла. Стеклянный прибор не должен иметь внутренних напряжений, которые вызываются неправильным охлаждением после изготовления. Внутреннее напряжение приводит к тому, что стеклянное изделие по истечении некоторого времени самопроизвольно или же при незначительном изменении температуры (безопасном для хорошо охлажденного изделия) дает трещины. Наиболее ценные изделия целесообразно контролировать на отсутствие внутреннего напряжения просвечиванием в поляризованном свете (см. [1]).

При разрушении поверхности стеклянная посуда теряет стойкость к перепадам температуры и к механическому удару. Царапина на поверхности является причиной излома, поэтому стеклянную посуду никогда не следует чистить песком или использовать песчаную баню, как это рекомендуют в некоторых устаревших руководствах. Точно также действует и песок, рассыпанный на рабочем столе: стеклянный предмет скорее разобьется при падении на песчинки с острыми гранями, чем на деревянную доску.

Стеклянную посуду следует мыть сразу после ее употребления кислотами или щелочами в зависимости от характера загрязнения. Органические растворители растворяют органические вещества гораздо лучше немедленно после их образования, чем после длительного стояния, когда эти вещества успевают заполимеризоваться. Если загрязнения не удается удалить механически (ершом), действием соды или отработанных кислот и органических растворителей, то стеклянный сосуд моют хромовой смесью или азотной кислотой. Механическая чистка, например стеклянной палочкой, как правило, сокращает срок службы посуды, особенно при недостаточном терпении.

Помимо современных моющих средств, которые во многих случаях хорошо очищают поверхность стекла, для очистки поверхности стеклянных сосудов эффективен технический фосфорнокислый натрий.

1.5. Стеклодувные работы в лаборатории

Каждый химик должен уметь самостоятельно выполнять мелкие стеклодувные работы. Для этого требуются знание основ стеклодувного дела, определенный опыт и главное хорошие руки. Основы теории изложены в учебных пособиях по стеклодувному делу [2—7] *.

---

* На русском языке имеются руководства по стеклодувной технике: Арбузов А. Е., Руководство по самостоятельному изучению стеклодувного искусства, Госхимтехиздат, 1933 г.; Веселовский С. Ф., Руководство по технике лабораторных стеклодувных работ, Изд. АН СССР, М., 1952.—*Прим. перев.*

Для проведения стеклодувных работ необходимо наличие хорошо регулируемого и достаточно горячего пламени. Обычная лабораторная газовая горелка (Бунзена или Теклю) годится только для сгибания и оплавления тонких стеклянных трубок и палочек. Для сгибания трубок пригодны горелки с насадкой, расширяющей пламя (*ласточкин хвост* и др.), так как они позволяют нагревать более широкий участок трубки. Удобнее стеклодувная горелка (рис. 1) *с поддувом кислорода* или воздуха, позволяющая регулировать количество газа и воздуха. В зависимости от количества поддуваемого воздуха горелка может дать светящееся пламя, умеренно горячее и очень горячее пламя. Следует помнить, что чрезмерный избыток воздуха снижает температуру пламени. Если в лаборатории нет трубопровода со сжатым воздухом, для поддува используют компрессор или водяной насос. При работе со стеклами, размягчающимися при высокой температуре (иенское стекло G20, пирекс, супремакс), к поддуваемому воздуху примешивают кислород из баллона. Подводить к горелке чистый кислород нельзя, так как обрабатываемое стекло при этом слишком размягчается. Высокая температура кислородного пламени нужна лишь при работе с кварцевым стеклом.

Для стеклодувной работы необходимо иметь нож для резания стекла, конусы для развертки, корковые пробки различных размеров, пинцет, пластинку из древесного угля. Для более сложных работ могут понадобиться и некоторые другие инструменты.

Обрабатываемое стекло должно иметь *чистую* поверхность. Стеклянные трубки, загрязненные и запыленные изнутри, перед использованием следует очистить. Механически удобнее всего чистить трубки кусочком ваты или тряпочки, намотанной на деревянный стержень. Комочек ваты можно также протягивать через трубку при помощи проволоки из мягкого металла (медь, алюминий). Твердая стальная проволока не пригодна, ею можно повредить стенки. При очистке химическим путем трубки моют хромовой смесью, затем тщательно прополаскивают водой и сушат. Для более быстрой сушки трубки промывают спиртом и сушат в струе воздуха.

1.6. Резание стекла

Для резания дутого стекла чаще всего используют специальные ножи, изготовленные из вольфрамовой стали. Обычный напильник для этой цели не пригоден, так как его грани быстро затупляются, после чего стекло скорее дробится, чем режется. Для резания стеклянных трубок, особенно капиллярных, удобно пользоваться *трехгранными призмами из карборунда*. Ножи для вскрывания ампул после нескольких надрезов тупятся, однако их всегда можно снова заточить наждачным бруском. Обычные типы ножей для резания стекла показаны на рис. 2.

На стеклянной трубке делают один (желательно глубокий) надрез перпендикулярно ее оси. Надрезать трубку по всему периметру нет необходимости, для этого достаточно одной четверти окружности. Многократное надпиливание нецелесообразно, так как оно только ослабляет действие первого надреза. Разламывать трубку рекомендуется следующим образом: трубку растягивают за оба конца и одновременно осторожно сгибают в сторону, противоположную надрезу. В целях безопасности части трубки, которые держат в руках, обертывают полотенцем и ломают ее возможно дальше от глаз. Таким способом можно переламывать трубки диаметром до 8—10 *мм*. Для разрезания трубок большего диаметра можно использовать раскаленную стеклянную палочку, гнутую проволокv или проволоч-

ное сопротивление. Раскаленным докрасна оттянутым концом стеклянной палочки касаются разрезаемой трубки точно в месте надреза. При небольшом нажиме раскаленным концом трубка, как правило, дает трещину по линии надреза. Повторным прикосновением раскаленной палочкой трещину увеличивают в нужном направлении и продолжают эту операцию по всей окружности трубки. При достаточном терпении этим способом удается разрезать и очень широкие трубки. Вместо стеклянной палочки с тем же успехом можно использовать толстую проволоку, предварительно согнутую таким образом, чтобы она охватывала приблизительно третью часть окружности трубки. Согнутый конец проволоки нагревают до красного каления и прикладывают к трубке в месте надреза. Одновременно трубку вращают вокруг продольной оси. Разрезание толстостенных трубок большого диаметра требует известной ловкости. Разрез осуществляют при помощи небольшого, очень острого пламени, направленного на место надреза. Предварительно трубку по обе стороны надреза

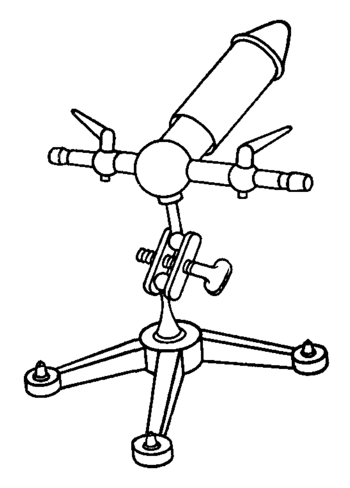


Рис. 1. Стеклодувная горелка.

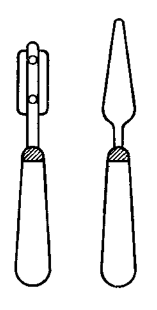


Рис. 2. Типы ножей для резания стекла.

обертывают влажной фильтровальной бумагой, оставляя свободной лишь узкую полосу. Эта мера предотвращает разогревание более широкого участка трубки и возможное растрескивание стекла в нежелательном направлении. Как только появится трещина в месте надреза, трубку поворачивают вокруг продольной оси с той же скоростью, с какой распространяется трещина. Этот способ требует большого навыка. Очень удобно разрезать трубки при помощи намотанного на трубку в месте надреза *проволочного сопротивления*, разогреваемого электрическим током [4].

Плоское стекло режут алмазом. Стекло кладут на подставку с ровной поверхностью и наносят царапину по всей длине стеклянного листа. Оба куска отделяют друг от друга так же, как и в случае разрезания трубок, в основном растягивающим усилием с одновременным осторожным перегибом стекла.

1.7. Нагревание и охлаждение стекла

При нагревании стеклянных предметов открытым пламенем следует соблюдать большую осторожность. Особенно внимательно и осторожно следует нагревать большие сосуды с толстыми стенками вследствие низкой теплопроводности стекла.

При обработке небольшого участка крупного изделия предварительно необходимо равномерно разогреть всю поверхность вокруг этого места. Сначала прогревают большой участок небольшим пламенем. Изделие держат высоко над пламенем, непрерывно поворачивая его вокруг продольной оси и одновременно перемещая то вправо, то влево. Затем, продолжая нагревание тем же способом, постепенно приближают разогреваемый участок к светящемуся пламени. Это позволяет избежать местного перегрева и возникновения напряжения в стекле. Пламя постепенно увеличивают и держат в нем изделие до тех пор, пока стекло не закоптится *. Иенское стекло и другие боросиликатные стекла отжигают, нагревая их в несветящемся пламени, так как напряжения в стекломассе могут быть выравнены лишь при этой температуре. И в случае тугоплавких стекол заканчивать охлаждение нужно в светящемся пламени. Изделие, вынутое из пламени, кладут на стеклодувный стол так, чтобы с поверхностью стола соприкасались только те участки изделия, которые не были нагреты. Переносить изделие можно только после того, как оно полностью остынет.

Хорошее охлаждение является непременным условием успешной работы. Спешка при охлаждении не оправдывает себя, так как может привести к повреждению изделия, на изготовление которого было затрачено много времени и труда. Поэтому не рекомендуется дуть на готовое изделие с целью ускорения его охлаждения.

1.8. Оплавление и развальцовка стекла

Отрезанная трубка или палочка всегда имеет очень острые концы. Этот недостаток устраняют оплавлением, т. е. нагреванием концов в пламени до размягчения. Часто требуется расширить конец трубки так, чтобы в нем хорошо держалась пробка. Для такого расширения (развальцовки) требуются *конусы*, которые чаще всего изготовляют из дерева. Наилучшими свойствами обладают конусы из различных сортов угля, например из древесного. Металлические конусы необходимо предварительно прогреть, так как в противном случае они быстро охлаждают стекло, которое при этом легко дает трещины. При развальцовке ровно отрезанный конец трубки нагревают до размягчения, непрерывно вращая трубку вокруг продольной оси. В размягченный конец трубки вставляют развертывающий конус и, непрерывно вращая, осторожно вдавливают его внутрь. Как правило, эту операцию приходится повторять несколько раз, пока конец трубки не примет требуемой формы. Края можно выровнять на *дощечке* или *пластинке из древесного угля*. Для этого нагретую развальцованную трубку в вертикальном положении осторожно прижимают к дощечке, одновременно поворачивая трубку вокруг оси.

1.9. Сгибание трубок

При сгибании трубок небольшого диаметра обычно не возникает затруднений. Нужно прогреть достаточно длинный участок трубки на широком пламени, чтобы получился плавный изгиб. Резкий изгиб, как правило, имеет меньшее сечение и некрасив на вид.

Трубку нагревают при постоянном вращении. Равномерно прогретую трубку сгибают вне пламени. При этом необходимо правильно подобрать

* Применяемый в настоящее время светильный газ не оставляет копоти на стеклянных предметах. Тем не менее его светящееся пламя, как наиболее холодное, пригодно для разогревания и охлаждения стекла.

температуру: при слишком низкой температуре трубка легко ломается, в то время как перегретая трубка деформируется. Трубки большего диаметра (более 8 *мм*) удается красиво согнуть лишь при одновременном осторожном поддувании. Рекомендуется один конец предварительно закрыть корковой пробкой; возможное уменьшение диаметра трубки в месте изгиба можно тут же выправить соответствующим нагреванием и поддувом. Новичку обычно не удается сделать нужный изгиб за один прием. В этом случае можно нагревать и сгибать трубку несколько раз, постоянно вращая ее в пламени.

1.10. Вытягивание трубок

Трубку или палочку, нагретую до полного размягчения, можно вытянуть. Этот прием применяют для разделения трубки или палочки, сужения ее или вытягивания в капилляр. Часто при работе с трубками большого диаметра один конец ее сужают до диаметра 4—6 *мм*, чтобы облегчить вращение оттянутого конца пальцами.

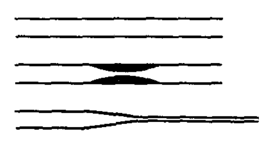


Рис. 3. Вытягивание толстостенного капилляра.

Симметричного сужения можно добиться лишь при равномерном нагревании трубки, которую лучше всего оттягивать в вертикальном положении и, конечно, не в пламени. Если требуется, чтобы суженный участок имел толстые стенки, то перед вытягиванием стекло необходимо «набрать». Для этого трубку вращают в остром пламени при очень осторожном (!) сдавливании с обоих концов. Этот прием применяют при изготовлении капилляров для вакуумной перегонки. Для такой перегонки требуются капилляры с возможно меньшим диаметром и достаточно толстыми стенками. Удобнее всего их вытягивать из трубки диаметром 6—8 *мм*, которую описанным выше способом можно сузить до диаметра 0,5—1 *мм*. При этом внешний диаметр сохраняют прежним или даже увеличивают (рис. 3). Затем уже вне пламени трубку вытягивают до нужной длины. Изготовленный таким способом капилляр при продувании в эфир должен пропускать лишь отдельные маленькие пузырьки воздуха. Капилляр с таким тонким отверстием в то же время имеет достаточно толстые, а поэтому и механически прочные стенки.

Капилляры, пригодные для определения температур плавления (с внутренним диаметром порядка 0,5—1 *мм*), должны, наоборот, иметь возможно более тонкие стенки. Их изготовляют из пробирок или тонкостенных трубок, причем вытягивают их сразу после размягчения, не «набирая» стекла. Вытягивать капилляр следует по-возможности быстрее, так как тонкое стекло быстро охлаждается. Вытянутый капилляр удобнее всего разрезать при помощи наждачного надфиля. Им наносят легкие надрезы, после чего при разламывании получаются ровные края, позволяющие легко наполнить капилляры.

1.11. Заплавление трубок с образованием круглого дна

Такое заплавление трубок требуется, например, при изготовлении пробирок, трубок для хранения препаратов и т. д. Весь ход работы изображен на рис. 4. Сначала трубку вытягивают на остром пламени так, чтобы получилось резкое сужение (4, *а*). Кончик, оставшийся после вытягивания, снова нагревают небольшим острым пламенем и избыточное стекло

удаляют оттягиванием. Если и после этого на конце трубки останется слишком много стекла, то после заплавления его можно удалить вспомогательной палочкой или трубкой (4, *б*). Кончик заплавленной трубки затем снова разогревают и выдувают так, чтобы вся стенка дна имела одинаковую толщину (4, *в*). При повторном нагревании стекло немного «набирают» (4, *г*) и раздувают, при этом удается придать дну полукруглую форму (4, *д*). Необходимо следить за тем, чтобы нагревалось только дно, в противном случае оно получится колбообразным.

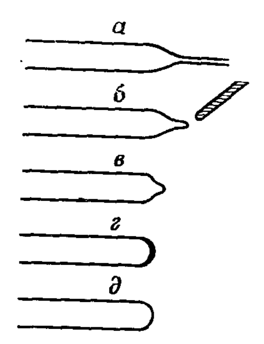


Рис. 4. Запаивание трубки с образованием круглого дна.

1.12. Заплавление трубок

Часто требуется заплавить вещество в трубке. В заплавленных трубках хранят вещества (чаще всего жидкие), а также проводят реакции при повышенном давлении. При заплавлении жидкостей необходимо следить за тем, чтобы на заплавленном конце трубка не оказалась слишком тонкой; поэтому перед вытягиванием нужно «набрать» достаточное количество стекломассы. После накопления стекла конец трубки оттягивают вне пламени. Для получения толстостенного капилляра оттягивание следует производить медленно. Трубку заплавляют не в месте сужения, а оставляют капилляр длиной 3—5 *см*. Отрезав кончик капилляра, можно отобрать часть содержимого ампулы и снова ее запаять. При заплавлении жидкостей с большой упругостью пара нижний конец трубки необходимо охладить охлаждающей смесью. При внесении вещества в ампулу следует избегать загрязнения стенок в тех местах, которые будут нагреваться при заплавлении. Трубки, предназначенные для работы под давлением, заплавляют аналогичным образом. Важно, чтобы конец трубки не был тоньше ее стенок. После заплавления конец трубки, который в этом случае делают короче, тщательно охлаждают в коптящем пламени для предупреждения возникновения внутреннего напряжения.

1.13. Соединение трубок

Соединять можно лишь стекла с приблизительно одинаковой температурой размягчения и одинаковым тепловым расширением. В противном случае трубки или не удается хорошо спаять или при охлаждении они снова распадаются в месте спайки вследствие возникающего при этом внутреннего напряжения. Даже самое тщательное охлаждение в этом случае не помогает. Поэтому большим преимуществом иенского стекла является его маркировка полосой. К сожалению, обычные стеклянные трубки не имеют такой маркировки. Это неудобство всегда остро ощущается при ремонте прибора, изготовленного из стекла неизвестного состава.

В этом случае необходимо предварительно убедиться в том, что заменяющее стекло будет хорошо соединяться со стеклом прибора. Из кусков обоих сортов стекол вытягивают нити толщиной около 1 *мм*. Их концы одновременно нагревают в пламени до размягчения, соединяют прикосновением друг к другу и слегка растягивают. Если стекла сплавляются, то при вытягивании образуется нить почти одинаковой толщины по обеим сторонам спая. Охлажденная нить при сгибании ломается, как правило, не в месте спая. Если же при вытягивании одна сторона тянется во много раз легче, то такие стекла спаивать нельзя.

При ремонте старых приборов или при использовании старых трубок, особенно из мягкого стекла, при внесении их в пламя наблюдается нежелательное явление «расстеклование»— частичная кристаллизация стекла, вызванная удалением из него части щелочи и сопровождающаяся помутнением поверхности. Такое стекло непрочно, и его нельзя обрабатывать. Иногда помутнение удается устранить прогреванием в пламени поверхности стекла, посыпанной тонкоразмолотой солью.

При работе со стеклом одного состава, например при соединении двух кусков одной и той же трубки, поступают следующим образом: два ровно обрезанных конца трубки оплавляют в пламени одновременно. Второй конец трубки, которую держат в левой руке, должен быть закрыт. Как только концы трубок после размягчения начнут сужаться, их удаляют из пламени, осторожно соединяют так, чтобы они составляли прямую линию, и прижимают друг к другу. Затем место спая нагревают на остром пламени, чтобы «набрать» стекломассу, и немного раздувают. Эту операцию проводят для того, чтобы выровнять, насколько это возможно, толщину стенок. Выпуклый участок нагревают в более широком пламени и осторожно вытягивают так, чтобы диаметр в месте спая соответствовал диаметру остальной части трубки. В процессе всей работы обе трубки необходимо вращать. Отдельные фазы работы показаны на рис. 5.

Трубки различного диаметра соединяют двумя способами. Более широкую трубку можно сначала заплавить с одного конца, затем в полученном круглом дне продуть отверстие, равное диаметру более узкой трубки, после чего обе трубки сплавить (подробнее об этом методе см. в разд. 1.14). Чаще широкую трубку сначала оттягивают до диаметра, равного диаметру узкой трубки. Оттянутый конец в нужном месте обрезают, после чего сплавление осуществляют так же, как и в случае трубок с одинаковым диаметром.

1.14. Т-Образные трубки

Закрытую с одного конца трубку нагревают острым пламенем до полного размягчения в том месте, в котором требуется припаять боковую трубку. Затем выдувают тонкостенный пузырек (рис. 6, *а*). Тонкое стекло удаляют напильником, а края осторожно оплавляют так, чтобы получилось круглое отверстие с толстыми краями (6, *б*). Затем разогревают до оплавления конец другой трубки, закрытой со второго конца; одновременно в том же пламени нагревают до размягчения и края отверстия в стенке первой трубки. Конец трубки осторожно соединяют с отверстием и сразу же раздувают место спая. При этом опытный стеклодув сразу получает готовое изделие с равномерной толщиной стенок (6, *в*). Если этого сделать не удается, то собравшееся стекло нужно раздувать по частям. Для этого нагревают часть возникшего шва до размягчения, после чего осторожным поддувом выравнивают толщину стенок.

1.15. Выдувание колб

Заплавленный конец трубки раздувают в маленький шар. Шар и соседние стенки нагревают до тех пор, пока он не сузится и не примет форму капли, полой в середине. Затем снова выдувают шарик и повторяют эту операцию до тех пор, пока не соберется количество стекла, достаточное для выдувания колбы требуемого размера с достаточно толстыми стенками. Для получения колбы правильной формы трубку необходимо постоянно

вращать. В противном случае колба деформируется под действием силы тяжести или вследствие неравномерного нагревания. Аналогичным способом выдувают шарик в середине трубки.

1.16. Воротничок

Воротничок изготовляют из достаточно большого шарика со стенками соответствующей толщины (рис. 7, *а*). Нижнюю половину шарика нагревают до размягчения стекла и вдавливают нижний конец трубки при

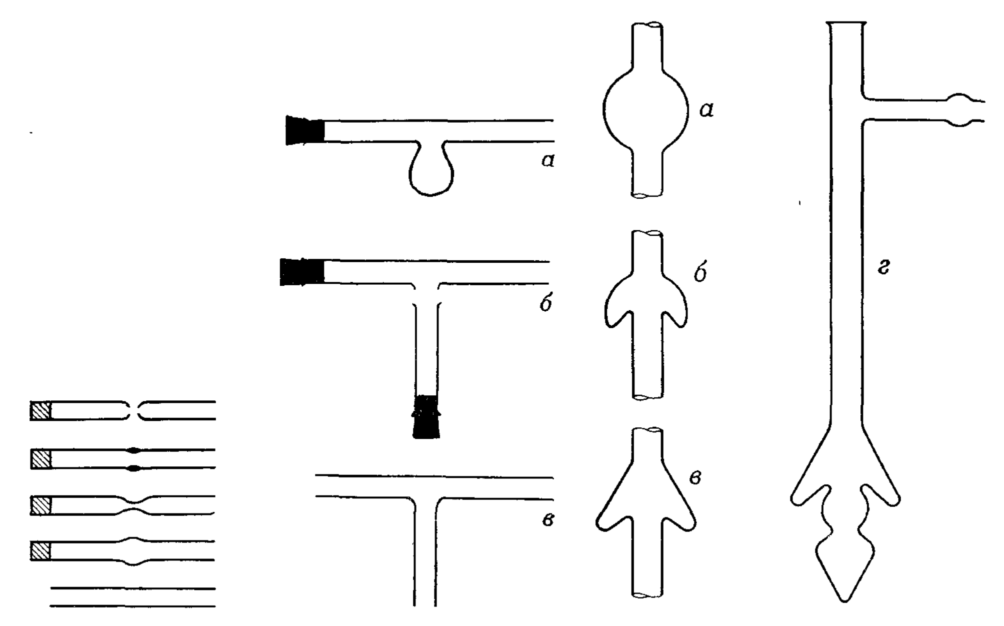


Рис. 5. Спаивание двух трубок.

Рис. 6. Изготовление Т-образных трубок.

Рис. 7. Выдувание воротничка.

одновременном осторожном поддувании (7,*б*). При последующем нагревании верхней половины образовавшегося воротничка и оттягивании с одновременным поддуванием изделию можно сообщить более удобную конусообразную форму (7, *в*). Соединив колбочку, *воротничок* и Т-образную трубку, можно изготовить прибор для перегонки небольших количеств веществ. Прибор, изображенный на рис. 7, *г*, снабжен колбочкой яйцевидной формы. Такую колбочку можно изготовить из выдутого в середине трубки шара, верхнюю часть которого немного сдавливают, а нижнюю вытягивают на конус при одновременном поддувании. Только после этого нижнюю часть трубки оплавляют, а дно образовавшейся колбочки раздувают точно так же, как это делают при заплавлении трубок с выдуванием круглого дна.

1.17. Внутренние спаи

Примером получения внутреннего спая может служить изготовление холодильника для сублимирования, так называемого *охлаждающего пальца* (рис. 8).

В широкой трубке с круглым дном при помощи пробки, ваты или асбеста укрепляют оплавленную с обеих сторон трубку соответствующей длины,

так чтобы она касалась дна (8, *а*). На другой конец внутренней трубки надевают кусок резинового шланга. Длину шланга выбирают с таким расчетом, чтобы с его помощью можно было поддувать внутреннюю трубку, но чтобы он в то же время не мешал поддуванию широкой трубки. Нагревая круглое дно до размягчения, припаивают внутреннюю трубку, а затем при помощи резинового шланга раздувают в дне тонкостенный шарик (8, *б*). К образовавшемуся отверстию припаивают заранее приготовленный кусок трубки диаметром, равным диаметру внутренней трубки. Эту часть работы проводят аналогично процессу изготовления Т-образных трубок (8, *в*).

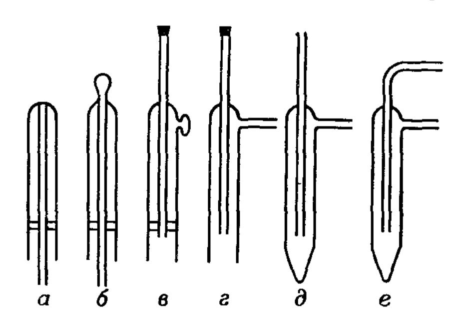


Рис. 8. Изготовление «охлаждающего пальца».

Затем осторожно снимают резиновый шланг с внутренней трубки и, не охлаждая, в требуемом месте продувают отверстие. Методом, описанным в разд. 1.14, припаивают второй отрезок трубки (8, *г*). Очень важно не дать стеклу остыть прежде, чем будет припаяна боковая трубка, так как при повторном нагревании место спая часто дает трещину. После припаивания боковой трубки всю верхнюю часть изделия тщательно отжигают. Затем удаляют вкладыш, удерживающий внутреннюю трубку, и оттягивают конец широкой трубки, чтобы закрыть ее круглым дном (8, *д*). Последней операцией является сгибание подводящей трубки в нужном направлении (8, *е*). Для более прочного закрепления резиновых шлангов концы подводящей и отводящей трубок заканчивают так называемыми *оливками*. Целесообразно изготовлять оливки до припаивания трубок. Для этого приготовленный отрезок трубки разогревают в узком пламени на некотором удалении от конца и сдавливают. Расширить оливку можно также поддувом.

1.18. Шлифование стекла

При резании стекла всегда образуются острые края, которые обычно сглаживают оплавлением. Однако иногда удобнее сточить края. Стачивание осуществляют при помощи *наждачного диска* либо *наждачного или карборундового порошка*. На толстую стеклянную пластину помещают порошок, смоченный водой, маслом или глицерином. Стачиваемый предмет в вертикальном положении водят круговыми движениями по шлифующей поверхности и одновременно осторожно прижимают его к пластине. При применении грубого шлифовального материала и чрезмерном надавливании стекло начинает крошиться. Шлифуемый предмет необходимо держать как можно ближе к шлифующей поверхности и только в строго вертикальном положении к ней. Для получения гладкой поверхности ее дошлифовывают более тонким шлифовальным материалом.

Аналогичным способом можно изготовить матовые стекла. При шлифовании негерметичных кранов или шлифов на керн наносят пасту из шлифовального порошка и масла. В первую очередь смазывают те места керна, которые мешают более плотному прилеганию к муфте. Керн вставляют в муфту, после чего осторожно осуществляют притирку. Эту операцию повторяют несколько раз. Герметичность соединения на шлифах удобнее всего проверять эфиром: хорошо притертые шлифы не пропускают эфир даже под небольшим давлением.

1.19. Изготовление матовых стекол и травление стекла

Для нанесения на стекло нестирающихся надписей, цифр, условных обозначений или шкал применяют метод травления фтористоводородной кислотой. Обычно в лабораторной практике применяют фтористоводородную кислоту либо непосредственно в виде ее концентрированных растворов, либо в виде различных составов для травления стекла. Остальные компоненты таких составов служат для предотвращения расплывания надписи и для придания составу требуемой консистенции.

Состав для травления можно приготовить, например, следующим образом: равные объемы кислого фтористого аммония и сульфата бария растирают с небольшим количеством воды или разбавленной фтористоводородной кислоты до получения жидкости, хорошо стекающей с пера. Для улучшения смачивающей способности в состав иногда добавляют глицерин. Состав наносят на стекло пером или острой деревянной палочкой и оставляют на несколько минут. При травлении стекла чистой фтористоводородной кислотой поверхность стекла в месте нанесения надписи предварительно покрывают защитным слоем парафина или воска. На парафин острым предметом наносят надпись, которую затем при помощи кисточки смачивают фтористоводородной кислотой. В этом случае травление занимает около 15 *мин*. Работу следует проводить в вытяжном шкафу, так как пары фтористоводородной кислоты разъедают слизистую оболочку дыхательных путей. Работать рекомендуется в резиновых перчатках, ввиду того что концентрированная фтористоводородная кислота при попадании на кожу вызывает медленно заживающие язвы.

Составы для травления и фтористоводородную кислоту хранят в свинцовой или, лучше, в полиэтиленовой посуде. В конце операции остаток кислоты и слой воска удаляют горячей водой.

Другим методом нанесения нестирающихся надписей является гравирование. В лаборатории для этой цели используют зубные сверла, приводимые в движение скоростными моторчиками.

2. ШЛИФЫ

Под словом *шлиф* понимают равномерно отшлифованную поверхность, чаще всего поверхность стеклянного предмета. Две притертые друг к другу отшлифованные поверхности представляют собой *соединение на шлифах*. Соединение на шлифах чаще всего имеет поверхность усеченного конуса (*конические шлифы*). Реже встречаются *цилиндрические и плоские шлифы*. В последнее время большое распространение получили *сферические шлифы*. Шлифы применяют для герметичной закупорки сосудов и соединения стеклянных деталей. Таким образом, шлифы заменяют собой пробки и соединительные шланги. Преимуществом стеклянных соединений на шлифах

является их чистота, устойчивость к действию обычных химических агентов и удобство работы с ними. Соединение на шлифах не загрязняет вещество, находящееся с ним в контакте. С другой стороны, шлифы требуют более бережного обращения, чем соединения на корковых пробках или резине, так как легко бьются и портятся.

2.1. Работа со шлифами

При хранении соединений на шлифах в собранном виде между шлифами помещают небольшие кусочки тонкой бумаги, чтобы предупредить возможное «заедание» шлифов. В таком виде хранят стеклянные краны и сосуды со шлифами.

Перед началом работы шлифы рекомендуется смазать. Смазка предохраняет шлиф от разъедания и «заедания», повышает герметичность соединения и облегчает вращение притертых поверхностей. Если сама конструкция предусматривает вращение притертых поверхностей, например в случае кранов, то смазка шлифов абсолютно необходима. Особенно это относится к шлифам, являющимся частью аппаратуры, работающей в вакууме (см. ниже). Однако в тех случаях, когда смазка может загрязнить вещества, соприкасающиеся со шлифами, или вымывается растворителем, смазывания проводить не следует.

Шлифы обычно смазывают вазелином такой вязкости, чтобы при нормальной температуре его легко можно было нанести в виде тонкого равномерного слоя. Смазанные поверхности прижимают друг к другу. Если шлифы сферические или конические, то их одновременно проворачивают. При этом между притертыми поверхностями возникает тонкая пленка и поверхности шлифов становятся совершенно прозрачными. Правильно смазанное и притертое соединение на шлифах выглядит оптически гомогенным. Неплотное прилегание шлифов проявляется в образовании заметных простым глазом каналов. В особых случаях применяют специальные смазки. Так, работа в высоком вакууме требует применения более вязкой смазки. Хорошие результаты дает смазка, приготовляемая растворением каучука в вазелине (смазка Рамзая для шлифов). Исключительно хорошей смазкой является силиконовый вазелин, который в отличие от обычного вазелина лишь незначительно растворяется в органических растворителях. При работе с углеводородами, растворяющими обычные смазки типа вазелина, хорошо себя зарекомендовали вязкие вещества гидрофильного характера, типа этиленгликоля, глицерина, различных полигликолей или мыла. Хорошо уплотняет шлифы мелкодисперсный политетрафторэтилен.

При работе со шлифами иногда происходит их «заедание». Причины этого разнообразны. Иногда «заедание» шлифов происходит вследствие механического вдавливания внутреннего шлифа во внешний. Это случается при энергичном соединении шлифов вращательным движением или же в вакуумированных аппаратах, когда шлифы вдавливаются друг в друга давлением воздуха. Чаще всего «заедают» шлифы, длительное время работающие при повышенной температуре, особенно под вакуумом. Наиболее прочно «заедают» шлифы под действием некоторых химических веществ, приставших к стеклу или химически разрушающих его поверхность. К числу таких веществ относятся жидкости щелочного характера, соединения, гидролизующиеся с образованием окиси кремния (водорастворимое стекло, $SiCl_4$ и другие). Обычно «заедание» шлифов вызывается действием сразу нескольких факторов. Допустим, пара шлифов работает в вакуумированной аппаратуре; шлифы нагреты до 250—350° и постоянно смачиваются

щелочью, к тому же внешний шлиф изготовлен из стекла с линейным коэффициентом расширения бо́льшим, чем у стекла внутреннего шлифа. При высокой температуре внешний шлиф расширится в большей степени, чем внутренний. Внутренний шлиф под действием атмосферного давления все глубже и глубже вдавливается во внешний. Одновременно стекло разъедается щелочью. После охлаждения соединение на шлифах сжимается до первоначального размера, в результате чего внутренний шлиф оказывается исключительно плотно сжат внешним шлифом. Иногда внешний

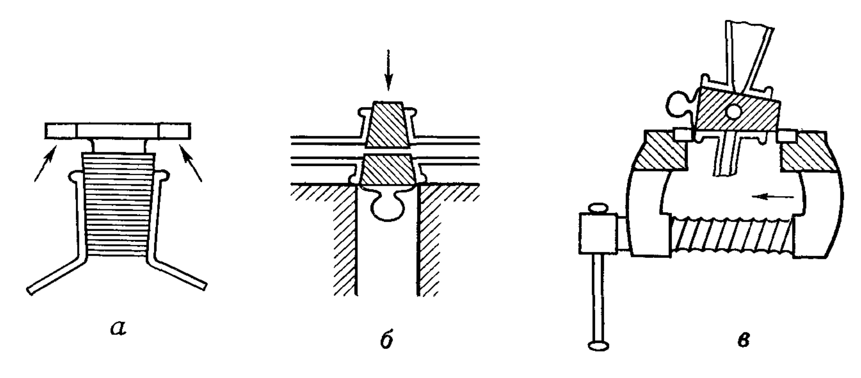


Рис. 9. Освобождение «заевших» шлифов.

шлиф не выдерживает напряжения и дает трещину. Поэтому в случае работы при высоких температурах избегают применения шлифов, изготовленных из стекол с различными коэффициентами расширения.

«Заедание» шлифов часто удается предотвратить смазыванием притертых поверхностей соответствующей смазкой. Этим способом предохраняют шлифы главным образом от действия химических агентов. Рекомендуется промывать краны сразу же после использования, особенно при работе с щелочными растворами. «Заевшие» шлифы открывают описанными ниже способами.

Если механическое пошатывание внутреннего шлифа не помогает, по шлифу осторожно постукивают деревянным предметом (рис. 9, *а* и *б*). «Заевшие» краны удобнее всего открывать при помощи механических тисков; при этом на первый взгляд «жестоком» способе гибнет меньшее число кранов, чем при нагревании шлифов пламенем. Щеки тисков предварительно обертывают плотной бумагой, чтобы стекло непосредственно не соприкасалось с металлом. Тиски раздвигают так, чтобы в них можно было вложить кран. При этом более широкий край муфты крана опирается на неподвижную щеку тисков. Затем затягивают подвижную щеку до тех пор, пока она не упрется в нижний конец крана. Осторожным затягиванием обычно удается выдавить тело крана из муфты без повреждения (рис. 9, *в*).

Иногда «заевший» шлиф удается открыть нагреванием внешнего шлифа горячей водой или паром или осторожным прогревом слабым пламенем. Если нагревание не помогает, то шлифы погружают в жидкость, которая растворяет вещество, склеившее шлифы. Вакуумирование части аппаратуры с «заевшими» шлифами облегчает проникновение жидкости между спекшимися поверхностями. Следует подчеркнуть, что универсального способа по освобождению «заевших» шлифов не существует. В каждом отдельном случае следует выбрать соответствующий способ в зависимости от причин, вызвавших «заедание».

В некоторых случаях шлифы можно открыть при помощи раствора Бредемана (10 ч. хлоральгидрата, 5 ч. глицерина, 5 ч. воды и 3 ч. 25%-ной соляной кислоты). Раствор наносят на шлифы и оставляют их на некоторое время в таком положении, чтобы раствор проник в полость между притертыми поверхностями.

2.2. Плоские шлифы

Плоские шлифы применяются в эксикаторах (см. рис. 521 на стр. 585) и колоколах, пришлифованных к стеклянным пластинам (рис. 10), в различных бутылях и котлах с притертыми крышками (рис. 11), в вакуум-выпарных установках и в специальных аппаратах.

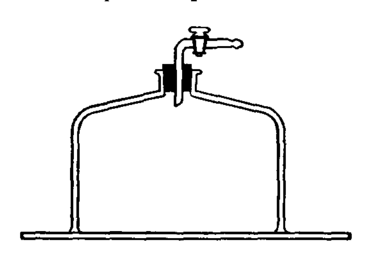


Рис. 10. Пришлифованный колокол.

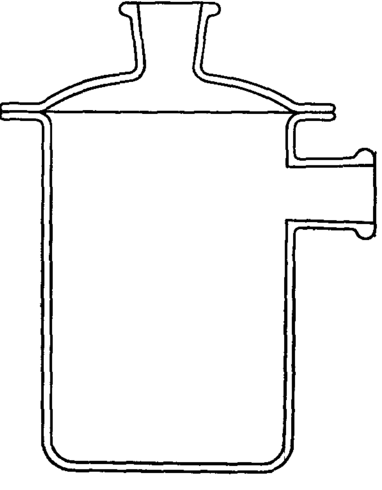


Рис. 11. Емкость с пришлифованной крышкой и тубусом.

2.3. Цилиндрические шлифы

Цилиндрические шлифы получили широкое распространение только в последнее время. Универсальная подвижность цилиндрического шлифа (возможность вращательного и поступательного движения) позволяет использовать его в герметических мешалках (см. ниже) и шприцах, из которых можно изготовить такие мешалки.

2.4. Конические шлифы

Наиболее широко распространены конические шлифы. Их изготовление сравнительно несложно. Во многих случаях после изнашивания их можно снова притереть. Уплотняющие поверхности у конических шлифов достаточно велики, за счет чего достигается полная герметичность соединения. Недостаток конических шлифов в том, что они легко «заедают». Конусность шлифа может быть произвольная, однако наиболее часто применяют шлифы с конусностью 1 : 10.

Общий недостаток соединений на шлифах заключается в том, что в случае появления трещины на одном из шлифов или его потери выбывает из строя и второй шлиф. Иногда удается подобрать другой шлиф, который после притирки карборундовым порошком может заменить первоначальный. При притирке шлифуемые поверхности смачивают водой, глицерином или маслом. Окончательную притирку осуществляют при помощи самого тонкого абразивного материала.

Указанное выше неудобство отпадает при применении нормальных шлифов, которые имеют определенную конусность и стандартные размеры (см. ниже).

2.5. Нестандартные шлифы

Нестандартные шлифы обычно применяют при изготовлении *склянок для хранения реактивов* (рис. 12, *а*), *банок* (рис. 12, *б*, *в*), *мерных цилиндров* (рис. 12, *г*) *и колб* (рис. 12, *д*), *капельных и делительных воронок*

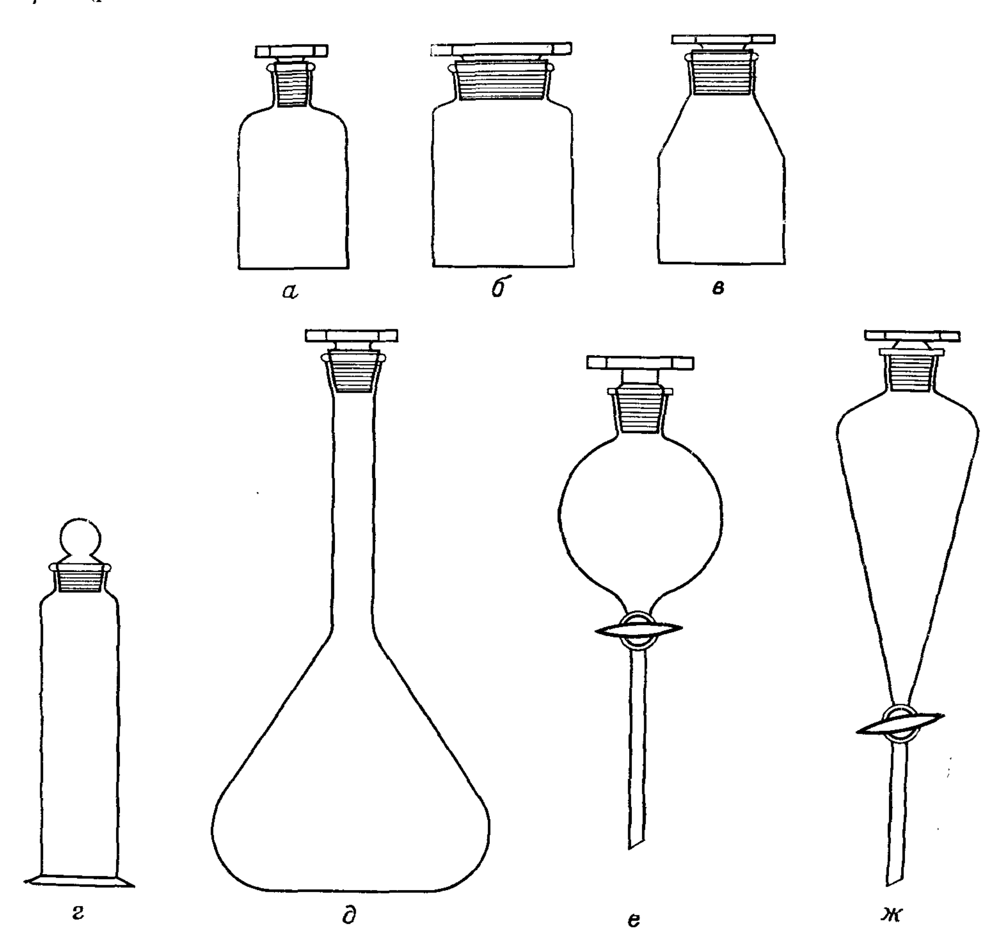


Рис. 12. Нестандартные шлифы.
а — склянка для хранения жидких реактивов; *б*, *в* — склянки для хранения сыпучих веществ; *г* — мерный цилиндр; *д* — мерная колба; *е* — капельная воронка; *ж* — делительная воронка.

(рис. 12, *е*, *ж*), *эксикаторов* (рис. 521, стр. 585) *и кранов* различных размеров и форм, предназначенных для самых разнообразных целей. Некоторые типы таких кранов изображены на рисунках.

Простейшие краны (рис. 13, *а*) обычно быстро изнашиваются в месте сверления и начинают подтекать. Краны с наклонным сверлением, у которых вход и выход не приходятся друг против друга, этим недостатком не обладают (рис. 13, *б*). Для работы в высоком вакууме пригодны краны,

снабженные в нижней части муфтой, а в верхней — воротничком, в который можно налить уплотняющую жидкость (воду, масло, ртуть) (рис. 13, *б*) (см. также раздел «Работа в вакууме».)

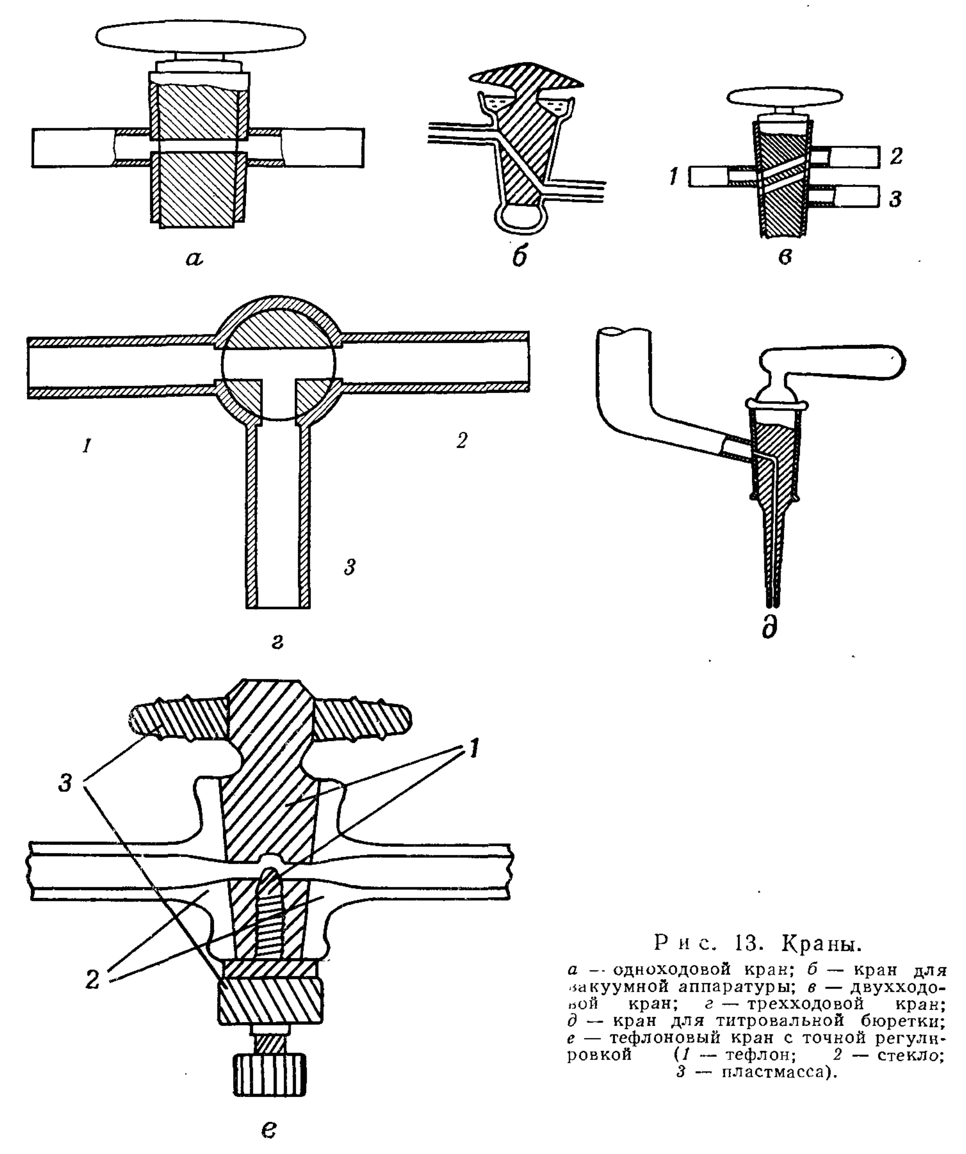


Рис. 13. Краны.

а — одноходовой кран; *б* — кран для вакуумной аппаратуры; *в* — двухходовой кран; *г* — трехходовой кран; *д* — кран для титровальной бюретки; *е* — тефлоновый кран с точной регулировкой (*1* — тефлон; *2* — стекло; *3* — пластмасса).

На рис. 13, *в* показан кран, соединяющий попеременно две трубки из трех. При помощи такого крана соединяются трубки *1*, *2* и *1*, *3*. На рис. 13, *г* изображен трехходовой кран, соединяющий трубки *1*, *2*, *2*, *3*, *1*, *3* и *1*, *2*, *3*.

Наиболее употребительная форма *крана для бюреток* показана на рис. 13, *д*. Шлифованные поверхности кранов всегда должны быть хорошо смазаны. У тефлоновых кранов, которые, к сожалению, до сих пор не получили широкого распространения, необходимость в смазывании

отпадает. Тефлоновый кран не бьется, не подвержен действию химических агентов, хорошо уплотняет и не требует смазки, так как воскообразная тефлоновая масса сама действует как смазка.

Очень удобны тефлоновые краны с обратной конусностью. Тело такого крана состоит из двух частей; тело крана снабжено винтом, который препятствует его выпадению. Другой тип тефлонового крана (рис. 13, *е*) при помощи винта позволяет осуществлять очень тонкую регулировку потока.

2.6. Стандартные (нормальные) шлифы

Для замены отдельных шлифов и для удобства сбора сложной стеклянной аппаратуры из деталей, снабженных шлифами, были введены нормальные шлифы. За основу *нормальных шлифов* был взят усеченный конус с конусностью 1 : 10 (рис. 14).

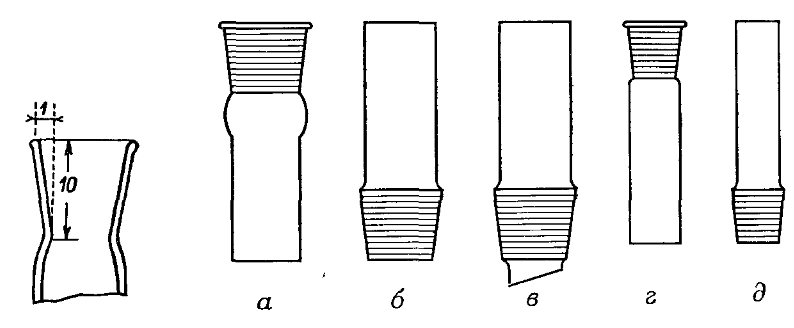


Рис. 14. Конусность нормального шлифа.

Рис. 15. Нормальные шлифы.

Величины нормальных шлифов характеризуются у *внутренних шлифов* внешним диаметром, у *внешних шлифов* — внутренним диаметром. Для точной характеристики указывают максимальный и минимальный диаметр, иногда высоту шлифованной поверхности (длину шлифа). Обычно достаточно указать меньший диаметр. В настоящее время производят нормальные шлифы нескольких размеров. Наиболее распространены шлифы малых размеров (НШ 14,5), больших размеров (НШ 29), а также специальные шлифы для больших бутылей, эксикаторов, холодильников и т. д. (НШ 45, НШ 70 и больше). Ниже приведены основные элементы на шлифах, из которых собирают различную лабораторную химическую аппаратуру.

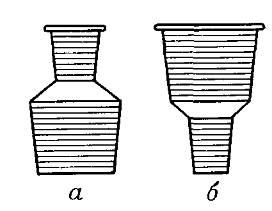


Рис. 16. Переход от НШ 26 к НШ 12.

Отдельные шлифы (рис. 15, *а* — *д*) можно использовать при сборке самой разнообразной аппаратуры. При этом необходимо помнить, что каждая пара шлифов должна быть изготовлена из стекла одного сорта. Редуктор (рис. 16) служит для перехода от одного размера шлифа к другому.

Колбы с большими шлифами чаще всего круглой формы (рис. 17, *а*); колбы с небольшими шлифами бывают обычно грушевидные (рис. 17, *б*) или яйцевидные (рис. 17, *в*).

Для специальных целей изготовляют *колбы* с одним или двумя *тубусами* (рис. 17, *г*, *д*). Колбочки с небольшим шлифом целесообразно снабдить тубусом для капилляра для перегонки в вакууме (рис. 17, *е*).

Склянка на шлифе, изображенная на рис. 18, служит *для промывания газов*. *Колбу Эрленмейера*, снабженную шлифом и насадкой, применяют в качестве промывалки (рис. 19).

Сосуды можно закрывать нормальными пробками на шлифах (рис. 20, *а*). Для вакуумирования или наполнения сосуда газом служит кран со шлифом (рис. 20, *б*).

В современных лабораториях постепенно отказываются от использования классических нисходящих холодильников с припаянной водяной

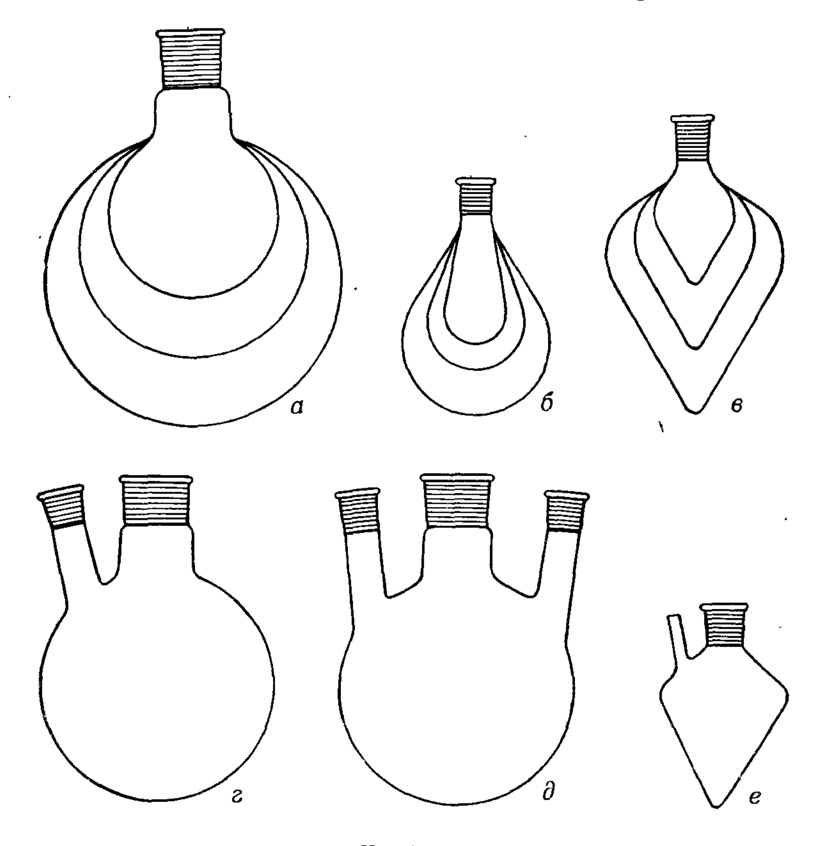


Рис. 17. Колбы со шлифами.

а — круглые колбы НШ26; *б* — грушевидные колбы НШ 12; *в* — яйцевидные колбы НШ12; *г* — двугорлая колба; *д* — трехгорлая колба; *е* — колба с тубусом для капилляра.

рубашкой (рис. 21). Все более широкое распространение получают универсальные детали, позволяющие применять одно и то же изделие в различных целях. Например, трубка со шлифом, изображенная на рис. 22, *а*, может выполнять функцию нисходящего и обратного воздушного холодильника. Эта же трубка, снабженная рубашкой, укрепленной каучуковыми пробками (рис. 22, *б*), выполняет функцию нисходящего или обратного *водяного холодильника* (рис. 22, *в*). Такая же трубка с вмятинами в нижней части, заполненная подходящей насадкой, представляет собой *дистилляционную колонку* (рис. 22, *г*).

Цельные стеклянные холодильники с припаянной рубашкой (рис. 22, *д*, *е*), как правило, не выдерживают таких больших перепадов

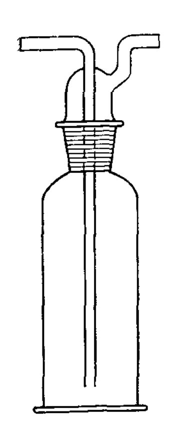


Рис. 18. Промывная склянка со шлифом.

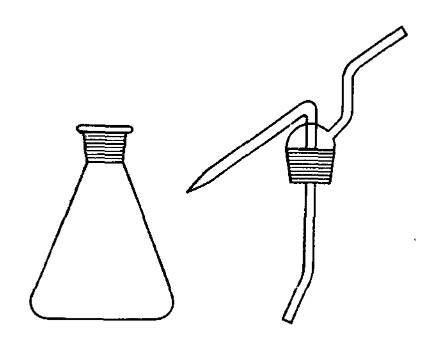


Рис. 19. Промывалка со шлифом.

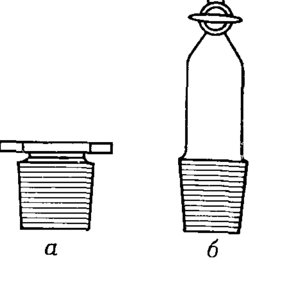


Рис. 20. Шлифованные пробки.

а — пробка с нормальным шлифом; *б* — кран со шлифом.

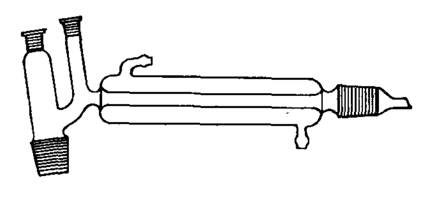




Рис. 21. Холодильник Клайзена.

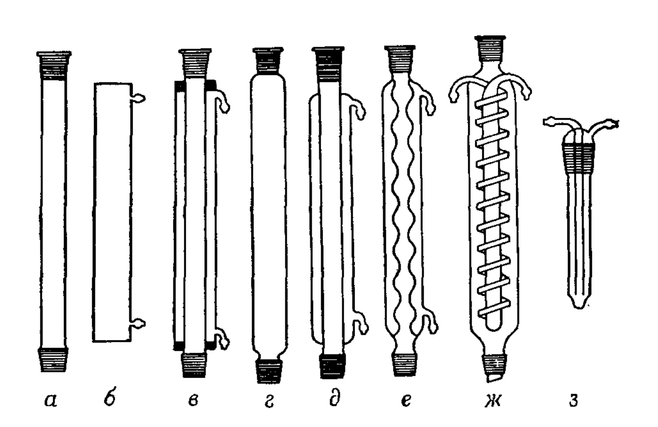


Рис. 22. Холодильники.

а — воздушный обратный холодильник; *б* — водяная рубашка; *в* — водяной обратный холодильник; *г* — дистилляционная колонка со шлифами; *д* — холодильник с припаянной рубашкой; *е* — шариковый холодильник с припаянной рубашкой; *ж* — холодильник Димрота; *з* — холодильник типа «охлаждающий палец».

температур, как составные холодильники. Тем не менее *холодильник Димрота* благодаря своей универсальности получил широкое распространение (рис. 22, *ж*). Этот холодильник может работать как обратный и нисходящий, выдерживает значительные перепады температур, а на его внешних стенках не конденсируется влага окружающей атмосферы.

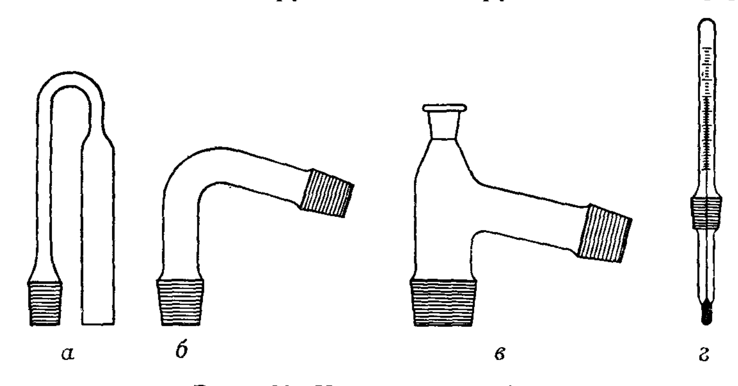


Рис. 23. Насадки на шлифах.

а — осушительная хлоркальциевая трубка; *б* — угольник со шлифами для перегонки; *в* — насадка Вюрца; *г* — термометр со шлифом.

На рис. 22, *з* показан холодильник типа *«охлаждающий палец»*, который можно использовать как дефлегматор и как холодильник при возгонке (стр. 308).

На рис. 23, *а* изображена осушительная трубка на шлифе, на рис. 23, *б* — угольник для присоединения нисходящего холодильника к колбе для кипячения. Насадка такого же назначения (насадка Вюрца) (рис. 23, *в*) снабжается термометром на шлифе (рис. 23, *г*).

Рис. 24. Насадка Клайзена для вакуумной перегонки (*а*) и насадка для перегонки с водяным паром (*б*).

1 — трубка для капилляра; *2* — трубка для термометра.

Рис. 25. Аппаратура для перегонки.

а — воздушный холодильник для перегонки в вакууме; *б* — водяной холодильник для перегонки в вакууме; *в* — вакуумный алонж; *г* — вакуумный алонж для кристаллизующихся дистиллятов.

Более универсальна *насадка Клайзена* (рис. 24, *а*), которую можно использовать и для перегонки в вакууме. На рис. 24, *б* показана насадка для перегонки с водяным паром.

Для обычной и вакуумной перегонки хорошо зарекомендовали себя холодильники, изображенные на рис. 25, *а* и *б*. Их преимуществом является

большая поверхность охлаждения (широкая трубка) и экономия шлифов. *Вакуумные алонжи* к этим холодильникам показаны на рис. 25, *в*, *г*.

Для удобства отбора фракций применяют «*паук*» со специальным алонжем (см. гл. XI, рис. 261) в основном в приборах с небольшими шлифами

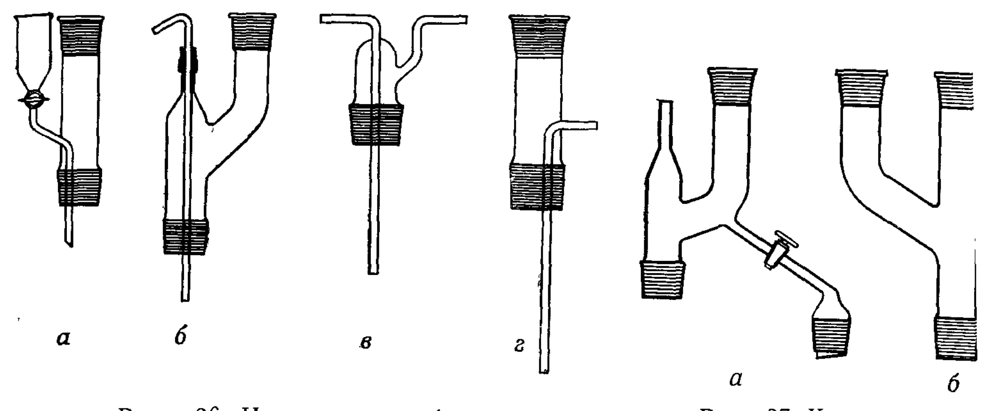


Рис. 26. Насадки на шлифах.
а — воронка на шлифах для приливания фракций в перегонную колбу; *б* — насадка с капилляром; *в*, *г* — трубки для ввода газов.

Рис. 27. Колоночная насадка (*а*) и двурогий форштос (*б*).

(НШ 14). В случае работы со шлифами НШ 29 чаще всего используют насадку Аншютца — Тиле (см. гл. XI, рис. 263).

Для фильтрования жидкости непосредственно в перегонную колбу удобно пользоваться воронкой на шлифе с пластинкой из пористого стекла. Чтобы не прерывать перегонку при добавлении отдельных порций в аппаратуру для перегонки, между перегонной колбой и холодильником помещают *насадку с делительной воронкой* (рис. 26, *а*).

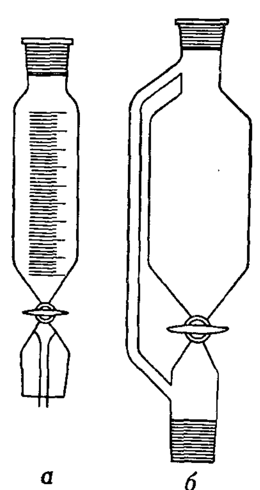


Рис. 28. Делительные воронки.
а — обычная делительная воронка; *б* — делительная воронка с боковой трубкой для выравнивания давления.

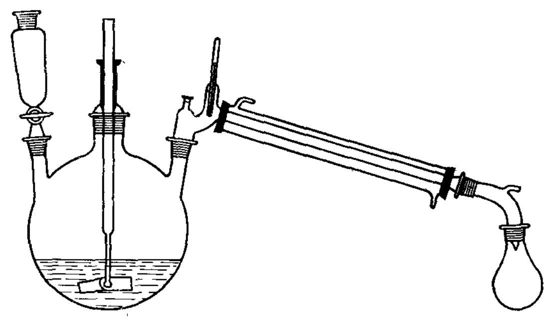


Рис. 29. Прибор для осуществления реакции, связанной с добавлением вещества в размешиваемую реакционную смесь и отгонкой продукта реакции.

Для вакуумной перегонки на колонке часто применяют *насадку с капилляром* (рис. 26, *б*), которую можно также использовать для подвода газа. Этой же цели служат подводящие трубки, изображенные на рис. 26, *в* и *г*.

Для отбора дистиллята с регулированием флегмового числа применяют *колоночную насадку* (рис. 27, *а*), которую можно с одинаковым успехом использовать как для обычной, так и для вакуумной перегонки.

При отсутствии двугорлой колбы можно пользоваться *Y-образной насадкой* (рис. 27, *б*). На рис. 28, *а* и *б* показаны делительные воронки, на рис. 55 (гл. III) — *герметичная мешалка*. Отдельные детали этой мешалки настолько точно обработаны, что позволяют осуществлять перемешивание в вакууме. Поскольку шлиф этой мешалки цилиндрический, при перемешивании возможно не только вращательное движение, но и любое перемещение вверх и вниз. Чтобы мешалка меньше изнашивалась, ее необходимо правильно центрировать, а шлиф смазать.

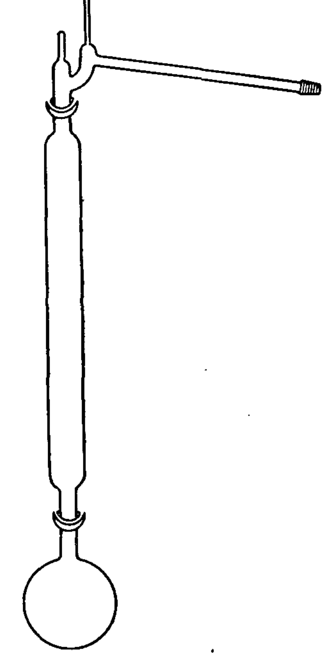


Рис. 30. Прибор на сферических шлифах.

На рис. 29 показано, как из стандартных деталей на шлифах можно собрать сложный прибор. Некоторые сложные приборы иногда поставляют в готовом виде, например приборы, изображенные на стр. 382 (экстракторы для твердых веществ и жидкостей).

2.7. Сферические шлифы

Для *сферических шлифов* установлена нормализация, аналогичная принятой для конических шлифов. В современных лабораториях сферические шлифы мало распространены. Однако их значительные преимущества перед коническими позволяют предположить, что в дальнейшем сферические шлифы получат более широкое применение. Сферические шлифы реже «заедают» и меньше бьются, так как прибор, собранный на таких шлифах, имеет гораздо большую подвижность, чем прибор на конических шлифах. Сферические шлифы, например, все шире используют в оборудовании для хроматографии (см. гл. XX). На рис. 30 изображен прибор, собранный на таких шлифах. Однако изготовление сферических шлифов сложнее, чем конических.

Огромное преимущество деталей химической аппаратуры со стандартными шлифами заключается в том, что они позволяют собрать любой прибор гораздо быстрее, чем при использовании корковых и резиновых пробок и соединений. Тем не менее химики, работающие с аппаратурой на шлифах, должны уметь работать и с оборудованием без шлифов. Даже в лаборатории, имеющей комплектное оборудование, в некоторых случаях удобнее работать с приборами без шлифов. Примером может служить прибор для перегонки, изображенный на рис. 227, *а* (стр. 214), который по своей простоте и универсальности успешно конкурирует с самой совершенной аппаратурой на шлифах.

3. ФАРФОР И ПОРИСТЫЙ ФАЯНС

В лабораториях органической химии фарфор используют гораздо реже, чем в других химических лабораториях. Основное преимущество этого

материала — термостойкость, как правило, не может быть использовано в связи с неустойчивостью большинства органических соединений при высокой температуре. Поэтому в лаборатории органической химии фарфор в основном применяют в подсобных операциях, относящихся к неорганической или аналитической химии.

Лабораторную посуду изготовляют из *твердого фарфора*, который без покрытия глазурью выдерживает температуру до 1300°. Фарфор, покрытый глазурью, размягчается при ~1200°. Коэффициент линейного расширения фарфора приблизительно такой же, как и стекла дуран или пирекс — около $3{,}5 \cdot 10^{-6}$. Вследствие незначительного теплового расширения фарфоровая посуда выдерживает резкие перепады температур и, например, может быть использована при прокаливании на стеклодувной горелке. К химическим агентам фарфор инертен в той же степени, как очень хорошее химическое стекло. Концентрированные минеральные кислоты на фарфор не действуют, за исключением фосфорной кислоты при нагревании и, конечно, плавиковой кислоты, которая разъедает любой материал, содержащий двуокись кремния. При нагревании фарфор заметно разрушается концентрированными растворами щелочей.

Фарфор не пропускает газов даже при нагревании. Только водород при температуре выше 800° может диффундировать через фарфор, не покрытый глазурью. Благодаря этому свойству фарфор можно использовать в качестве материала для изготовления трубок, применяемых при проведении каталитических реакций. Такие трубки выдерживают температуру до 1300°.

До высоких температур можно нагревать только тонкостенный фарфор. Однако и его необходимо нагревать и охлаждать осторожно и постепенно. Изделие из фарфора следует разогревать только на коптящем пламени: разогретое изделие нельзя брать холодными щипцами или класть на холодную подставку. При упаривании в фарфоровой чашке нагревание осуществляют либо на бане, либо на сетке; в случае обогрева прямым пламенем перепад температур на поверхности жидкости настолько велик, что даже термостойкий фарфор может дать трещину.

Недостатком фарфора является его хрупкость. Поэтому, например, фарфоровые шпатели и ложки очень легко ломаются. Фарфоровые чашки нельзя использовать в качестве ступок, так как при ударе даже массивная чашка раскалывается.

Изделия из фарфора чистят так же, как и стекло. Загрязнения удобнее всего удалять минеральными кислотами или погружением в хромовую смесь. Тонкостенный фарфор можно очистить от нерастворимых органических загрязнений выжиганием.

Из других керамических изделий в лабораториях органической химии используют изделия из глины пористой структуры. «Пористые тарелки» применяют для отделения плохо фильтрующихся осадков кашеобразной консистенции от остатков маточного раствора. В настоящее время с той же целью используют неглазурованные плитки из пористого фаянса размером $15 \times 15 \times 0{,}5$ *см*, с которых легко снимаются отфильтрованные кристаллы. Размолотый и просеянный фаянс служит хорошим носителем для газожидкостной хроматографии [8]. Мелкие осколки пористой тарелки или плитки диаметром 2—4 *мм* применяют в качестве «кипятильников» для предотвращения «взрывного» кипения. При электролизе для отделения анодного пространства от катодного используют пористые диафрагмы, как правило, цилиндрической формы.

4. МЕТАЛЛЫ

Несмотря на то что собственно химические процессы всегда стремятся осуществлять в стеклянной аппаратуре, во многих случаях приходится пользоваться отдельными металлическими деталями или приборами, целиком изготовленными из металла. Кроме того, из металла обычно изготовляют несущие конструкции прибора и другое лабораторное оборудование.

При проведении химических реакций металлическую аппаратуру или отдельные металлические детали используют в тех случаях, когда имеющаяся аппаратура из стекла не обладает требуемой механической прочностью, термостойкостью, химической инертностью; в других случаях использование металлических деталей представляется целесообразным вследствие лучшей теплопроводности. При выборе металлических деталей, находящихся в рабочих условиях в контакте с химическими веществами, необходимо учесть устойчивость металла к воздействию этих веществ. Следует также принимать во внимание возможность коррозии тех металлических предметов, которые хотя и не находятся в непосредственном контакте с реагирующими веществами, но тем не менее подвергаются действию корродирующих паров и газов атмосферы лаборатории.

При выборе металлического материала для той или иной детали аппаратуры необходимо учитывать следующее: прежде всего выбрать металл, удобный в обработке; далее, металл должен возможно меньше разрушаться под действием химических веществ в тех условиях, в которых будет идти процесс. Очень важно учесть характер продуктов коррозии. Если при коррозии металла образуются вещества, не мешающие дальнейшему проведению реакции или легко устраняемые из реакционной смеси, то коррозия в процессе проведения реакции неопасна. Конечно, это относится к тем случаям, когда коррозия идет не настолько интенсивно, чтобы она могла угрожать механической прочности детали.

Самым распространенным в лабораторной практике металлом является *железо*. Из *чугуна* изготовляют подставки для штативов, зажимы, держатели, кольца и бани. Из листового железа делают чашки и кастрюли, из *стали* — палки для штативов и посуду для работы под повышенным давлением. Из *нержавеющей стали* изготовляют автоклавы, реакторы, чашки, шпатели и другие инструменты, которые не должны подвергаться коррозии.

Вследствие исключительно высокой теплопроводности и простоты механической обработки для изготовления чашек, водяных бань, холодильников и испарителей часто используют *медь*. Прокладки из меди применяют для герметизации автоклавов, работающих при высокой температуре и под большим давлением. Из чистого *никеля* изготовляют иногда мелкие предметы, например щипцы, шпатели, тигли и чашки. Для специальных целей используют сплав никеля с медью (*монель-металл*), который по отношению к большинству химических веществ обладает большей стойкостью, чем каждый компонент в отдельности. Легкие металлы до настоящего времени не нашли широкого применения; иногда из них делают держатели и зажимы.

Изредка в органических лабораториях встречаются предметы, изготовленные из *олова* (холодильники), *свинца* (сосуды, уплотнения), *серебра* (чашки, стаканы, колбы, холодильники, печи) и *платины* (чашки, печи, специальные инструменты).

Некоторые металлы применяют в лаборатории в жидком состоянии. Это прежде всего *ртуть*, имеющая очень широкое применение, а также легкоплавкие сплавы (из олова, свинца, сурьмы, висмута), которые используют в качестве металлических бань.

Ниже перечислены названия и приблизительный состав наиболее распространенных сплавов.

Сплав	Состав, %
Свинцово-сурьмяный сплав	Pb 96, Sb 4
Бронза	Cu, Sn и добавки
Цекас	Ni 80, Cr 20
Дюраль	Al 92, Cu 5, Mg 2, Si 1
Электрон	Mg 79—89, Al 8, Cu 3—13, Zn
Иконель	Ni 80, Cr 14, Fe 6
Гастеллой	Ni, Mo, Fe, иногда Mn и W
Монель	Ni 67, Cu 28, Fe 5, Mn
Латунь	Cu, Zn и добавки
Нержавеющая сталь	Сталь с Ni, Cr, Mo в различных комбинациях (например, Cr 18, Ni 9—10)
Силумин	Al 87, Si 13

Данные о химической стойкости некоторых металлов к действию наиболее употребительных в лабораторной практике химических веществ приведены в табл. 2. Знак плюс означает, что металл устойчив к действию реактива, знак минус — неустойчив. Часто литературные данные дают противоречивые сведения, в других случаях следовало бы уточнить условия, при которых проводили измерение коррозии. Поэтому таблицей можно пользоваться только ориентировочно; более точные данные следует искать в специальной литературе.

Поскольку в настоящей главе речь идет о коррозии, уместно упомянуть также о повреждении поверхности металлов вследствие образования амальгам под действием ртути или ее паров. Ртуть образует амальгамы легче всего с редкими металлами (серебро, золото). Железо, нержавеющая сталь, никель и платина не дают амальгам, поэтому эти металлы можно использовать при работе с ртутью.

В тех случаях, когда по конструктивным соображениям используется металл, недостаточно стойкий к действию корродирующих веществ, часто коррозию удается предотвратить *соответствующей обработкой поверхности металла*. Наиболее распространенным способом защиты поверхности металлов является *металлизация*. *Лужение и цинкование* осуществляют погружением предмета в сосуд с расплавленным металлом; покрытие *медью*, *никелем*, *хромом и серебром* проводят электролитическим способом.

При коррозии металлов очень большую роль играют *электролитические явления*. Два различных металла, смоченные электролитом, образуют гальванический элемент, в котором растворяется менее благородный металл. Критерием «благородства» металлов является относительный электрохимический потенциал, по величине которого металлы располагаются в ряд следующим образом:

Al	Zn	Fe	Ni	Sn	Pb	Cu	Ag	Hg	Au
—1,3	—0,76	—0,44	—0,23	—0,14	—0,12	+0,35	+0,80	+0,80	+1,5

3 Заказ № 207

Таблица 2

Химическая стойкость металлов [9, 10]

Химические и другие корродирующие агенты	Железо, сталь	Нержавеющая сталь	Никель	Медь	Монель-металл	Легкие металлы	Цинк	Свинец	Олово	Латунь	Серебро	Платина
Вода и воздух	—	+	+	+	+	—	+	+	+	—	+	+
Фтористый водород (безводный)	+	+	+	+	+			+			+	+
Фтористый водород (влажный)	+ [а]	+	+	—	+	—		+ [б]			+	+
Хлористый водород (газ)	± [г]	+		— [г]	+	+						
Соляная кислота	—	+	+	+ [в]	+ [г]	—	—	—	—		+	+
Серная кислота (концентрированная)	+	+				+		+				+
Серная кислота (разбавленная)	—	+	+	+	+	+	—	+		—	—	+
Азотная кислота (100%-ная)	+	+				+						
Азотная кислота (67%-ная)	—	+	—	—	—	—	—	—			—	+
Фосфорная кислота	+	+	—	—	—	—		+		+		± [д]
Сероводород (газ)	+	+	—	—	+	+	+	+			—	
Фтор	+ [в]	+	+	+	+	+ [е]		+			+	+
Хлор	+	+	+	+		—		+	—		+	+
Бром	+					—					+	—
Аммиак (водный)	+	+	+	—		+	—	+	+	—		
Щелочь (расплав)											—	—
Щелочь (раствор)	+	+	+	+	+	—	—	—				
Хлориды металлов при 20°	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Хлориды металлов при 90°	+	+	+	+ [ж]	—	—	—	+		—	+	+
Нитраты щелочных металлов (расплав)		+	+								—	
Сульфаты	+		+	+	+	+	+	+	+			
Карбонаты щелочных металлов (расплав)		+	+									—
Карбонаты щелочных метеллов (раствор)	+	+	+				+	+	+			

[а] Устойчив к действию кислоты с содержанием HF больше 58%.
[б] 48%-ная фтористоводородная кислота при 80° вызывает коррозию.
[в] Только на холоду.
[г] Спиртовой раствор.
[д] При нагревании.
[е] Электрон.
[ж] Неустойчив к действию 20%-ного раствора $CaCl_2$.

При сборке металлической аппаратуры следует избегать непосредственного контакта разных металлов в тех местах, где они могут смачиваться жидкостями, проводящими электричество (в первую очередь водой, кислотами, основаниями и растворами солей).

При выборе материала для защиты поверхности железа и более активных металлов нельзя забывать об электрохимической коррозии. Если, например, покрыть железо тонким слоем олова или меди, то при повреждении защитного слоя железо корродирует гораздо быстрее, чем непокрытый металл. В гальваническом элементе, который возникает при смачивании места контакта двух металлов растворами электролитов, железо является более активным металлом, чем олово и медь, и легче растворяется. В случае покрытия цинком наблюдается обратное явление, поэтому корродировать будет цинковое покрытие.

Другой способ защиты металлов от коррозии заключается в создании на его поверхности тонкого слоя такого соединения металла, которое при данных условиях более устойчиво, чем сам металл [11]. Так, поверхность железа можно окислить концентрированной азотной кислотой или покрыть слоем химически стойкого фосфата (*фосфатирование*) [12]; медь можно защитить поверхностным окислением, алюминий и магний — *электролитическим окислением*, при котором на поверхности металлов образуется плотный слой окислов [11].

Наконец, коррозионную устойчивость металла можно повысить нанесением тонкого слоя неметаллических веществ, например покрытие железных изделий *лаком* и *эмалью*. Эмалирование применяют для защиты изделий, не несущих механических нагрузок, при которых эмаль легко дает трещины. Лакирование предохраняет изделия главным образом от действия корродирующих паров.

В последнее время все более широкое распространение получает обкладка металлических емкостей монолитным слоем *полимерных материалов*, например каучуком или *тефлоном* (политетрафторэтилен). Покрытие из тефлоновой фольги обладает высокой термостойкостью (до 250°) и химической устойчивостью.

5. КОРКОВЫЕ ПРОБКИ

5.1. Свойства и применение

Корковые пробки изготовляют из натуральной коры деревьев или прессуют из корковой крошки. Натуральная пробка обладает ценными качествами: упругостью, плотностью (если кора разрезана перпендикулярно порам), значительной термостойкостью и химической устойчивостью. Однако корковая пробка мало устойчива к действию галогенов, концентрированной азотной кислоты, серной кислоты, щелочей и в значительной мере экстрагируется органическими растворителями.

Для повышения уплотняющей способности и устойчивости к действию химических веществ корковые пробки импрегнируют. Для предохранения пробок от действия неорганических веществ их покрывают *парафином*. Парафинирование поверхности пробки осуществляют либо втиранием расплавленного парафина, либо погружением пробки в парафиновую баню. *Коллодиевый или ацетоновый лак* значительно повышает плотность корковых пробок (см. раздел «Смазки, замазки и клеи»).

Натуральные корковые пробки используют для закупоривания бутылей или при сборке аппаратуры. Раньше, когда шлифы и соединения из полимерных материалов еще не получили распространения, корковые пробки применяли в качестве соединительных муфт в тех случаях, когда нельзя было использовать каучук (например, в приборах для озонирования). Из прессованной корковой крошки изготовляют подставки для круглодонных колб. Мелкая корковая крошка служит прекрасным теплоизоляционным материалом.

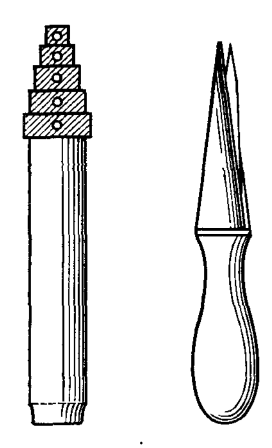


Рис. 31. Набор сверл для пробок и нож для затачивания сверл.

5.2. Обработка корковых пробок

Новую корковую пробку для размягчения обжимают на обжимном устройстве (так называемом *крокодиле*) или раскатывают дощечкой на столе. Для сверления пробок используют специальные *сверла* (рис. 31). Чтобы просверленное отверстие получилось гладким и ровным, сверло должно быть хорошо заточено (*нож для затачивания сверл*, см. рис. 31). Сверло нужно равномерно вращать в одном направлении, не прилагая больших усилий. При сверлении пробка должна опираться о дощечку, а не о стол. Только при соблюдении этих условий удается высверлить отверстие с ровными нераскрошенными краями. Иногда удобно просверливать встречные отверстия с обеих сторон. Сверло перед употреблением рекомендуется смочить глицерином. В некоторых лабораториях вместо ручных сверл установлены специальные сверлильные станки. При работе на таких станках следует руководствоваться теми же правилами.

В тех случаях, когда диаметр сверла оказывается мал, отверстие расширяют осторожным подпиливанием круглым напильником и сглаживают его стенки наждачной бумагой. Пробки небольших размеров можно получить выталкиванием пробкового стержня из сверла после сверления больших отверстий. Вырезание небольших пробок из больших при помощи бритвы требует известной ловкости и навыка. Совсем маленькие отверстия в корковых пробках можно выжечь раскаленной проволокой.

6. КАУЧУК

В лабораториях органической химии применяют четыре вида каучука. *Невулканизованный каучук* используют для приготовления уплотняющих смесей (см. раздел «Смазки, замазки и клеи»). *Вулканизованный каучук* (как натуральный, так и синтетический) применяют для изготовления шлангов, пробок и т. д. Наконец, каучук высокой степени вулканизации — *эбонит* — служит для нанесения защитных покрытий на металлические поверхности (автоклавы, котлы).

Устойчивость к действию химических агентов у каучука несколько меньше, чем у корковой пробки. В отличие от пробки каучук исключительно стоек к щелочам, однако разрушается под действием хлористого водорода, галогенов, перекисей и двуокиси азота. Каучук быстро разрушается также озоном, поэтому при работе с озоном необходимо пользоваться соединительными трубками из поливинилхлорида — винидура. Такие работы следует проводить в специальном помещении с хорошей

вентиляцией для предотвращения порчи всех каучуковых шлангов и пробок, находящихся в лаборатории.

При помощи каучуковых шлангов и пробок очень удобно собирать аппаратуру для проведения органических синтезов, однако иногда каучук используют там, где это совершенно недопустимо. Каучук в большей или меньшей степени растворяется во всех органических растворителях, особенно при повышенной температуре. Несмотря на то что использование резиновых пробок при перегонке в вакууме на первый взгляд не вызывает возражений и обеспечивает полную герметичность, пары каждого перегоняемого вещества экстрагируют резину, вследствие чего продукт загрязняется. Особенно неблагоприятно использование каучука при перегонке веществ, которые в дальнейшем должны подвергаться каталитическому гидрированию: соединения серы, перешедшие из резины в вещество, являются сильными каталитическими ядами и полностью дезактивируют платиновые и другие катализаторы. Очистить вещество обычными методами от этих примесей часто не удается, и в таких случаях продукт приходится обессеривать на скелетном никелевом катализаторе.

Очень часто совершают другую ошибку, заменяя в делительной воронке притертую пробку иа резиновую. То, что допустимо при грубом разделении веществ, когда к чистоте продукта не предъявляют особых требований, совершенно неприемлемо для точной и чистой работы при выделении индивидуальных химически чистых веществ. Только при более точных работах, например при препаративной противоточиой экстракции со спектрофотометрическим контролем, полностью выявляется, до какой степеии экстрагируются резиновые пробки при их использовании в делительных воронках.

Общеизвестно, что каучук быстро портится при повышенной температуре. При старении на воздухе и под действием света каучук теряет упругость. Помещение шлангов и пробок в воду или в раствор углекислого аммония очень эффективно защищает их от старения. Затвердевший каучук при слабом нагревании с разбавленной щелочью в некоторой мере снова обретает упругость.

Для подвода воды или светильного газа используют сравнительно тонкостенные резиновые шланги. Они должны быть достаточно эластичными, чтобы их концы можно было надеть на стеклянные или металлические трубки различных диаметров. Внутренняя поверхность шлангов должна быть гладкой и неповрежденной. Перед надеванием шлангов в большинстве случаев целесообразно смочить их изнутри, а соответствующую трубку — снаружи водой, касторовым маслом или глицерином. Вазелин для этой цели непригоден, так как в этом случае шланг набухает изнутри и вскоре образует исключительно плотное соединение со стеклянной или металлической трубкой.

При разборке аппаратуры снять резиновые шланги бывает очень трудно, иногда надетый конец шланга приходится отрезать. Чтобы надетый шланг не соскальзывал, его прижимают к трубке металлической скобой и затягивают винтом. Под скобу иногда подкладывают кусочек мягкого каучука. Ни в коем случае не следует укреплять шланги проволокой, которая разрезает каучук и приводит его в негодность (рис. 32, б).

При надевании шлангов на трубки следует руководствоваться следующими тремя правилами:

1) конец шланга должен иметь гладкие, ровно обрезанные края. При надевании неровно обрезанного шланга на более широкую трубку часто появляются трещины в шланге;

2) края металлической трубки следует опилить для удаления острых граней. Концы стеклянных трубок предварительно следует оплавить;

3) при надевании шлангов на трубки больших диаметров необходимо соразмерять собственное усилие с хрупкостью стеклянной трубки и эластичностью шланга. Несоблюдение этого правила приводит к порезам и ранениям осколками стекла. Стеклянный предмет всегда следует держать в непосредственной близости от того места, на которое надевают резиновый шланг. При работе с тонкостенными трубками для предупреждения порезов трубку и шланг обматывают полотенцем.

При работе с толстостенными вакуумными шлангами необходимо соблюдать все правила, перечисленные выше. Особенно следует обращать

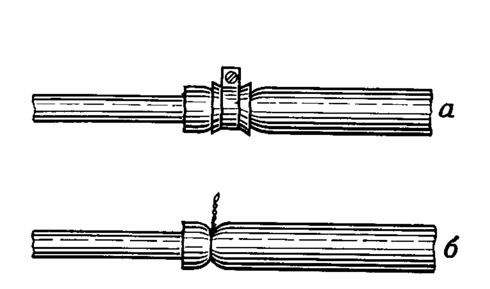


Рис. 32. Закрепление резинового шланга на стеклянной трубке.
а — правильно; *б* — неправильно.

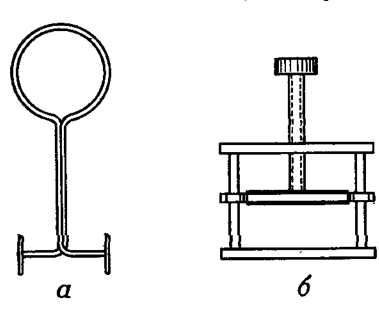


Рис. 33. Зажимы.
а—пружинный; *б*—винтовой.

внимание на то, чтобы внутренняя поверхность этих шлангов в местах соединения с трубками была гладкой, так как от этого зависит герметичность прибора. Использовать обычные тонкостенные каучуковые шланги при сборке вакуумной аппаратуры нельзя, так как они в вакууме слипаются.

В качестве соединительных трубок, работающих длительное время под повышенным давлением (например, подсоединение водяного насоса к водопроводной сети), применяют шланги с запрессованными полотняными вкладками. Для укрепления шлангов в этом случае рекомендуются металлические хомутики.

Уменьшить или полностью перекрыть поток жидкости или газа через резиновый шланг можно при помощи крана или металлического *зажима*. Для непродолжительного открывания чаще всего применяют *пружинные* или *винтовые* зажимы (рис. 33, *а*, *б*). Во избежание пореза шланга необходимо следить за тем, чтобы шланг зажимался возможно большей поверхностью зажима. В приборах, собранных на длительное время, для перекрывания шлангов, которые большую часть времени должны быть закрыты, вместо зажимов удобнее использовать краны.

Сверлить резиновые пробки гораздо сложнее, чем корковые. Для сверления прежде всего требуется хорошо наточенное сверло. Пробку кладут широким основанием на твердую подставку. Конец сверла смачивают глицерином или мыльной водой. При сверлении необходимо вращать сверло только в одном направлении, не пытаясь ускорить операцию чрезмерным надавливанием. Время от времени сверло вынимают и снова смачивают. При этом необходимо постоянно следить за направлением сверла, так как большая упругость пробки вызывает отклонения от первоначального направления. С этой целью пробку время от времени поворачивают на под-

ставке. Для того чтобы края отверстия были одинаково чисто высверлены, можно сверлить пробку с двух сторон. Небольшие отверстия удобнее всего прожигать раскаленной проволокой (сильный чад, берегите платиновый катализатор!), а затем вычистить ваткой, смоченной последовательно бензолом, глицерином и водой. Отверстия больших размеров удобно высверливать на токарном станке.

Чтобы снять пробку, прочно приставшую к термометру, иногда прибегают к помощи сверла, имеющего немного больший диаметр, чем термометр.

Каучук используют также в качестве уплотняющего материала в виде прокладок и пленок при сборке специальной аппаратуры. Для защиты от действия вредных веществ часто применяют резиновые фартуки и перчатки.

7. ПЛАСТМАССЫ

Область применения пластмасс в лаборатории и их ассортимент постоянно расширяются. Наряду с каучуком в лабораториях получили распространение изделия из фенолформальдегидных смол, поливинилхлорида, полиэтилена, политетрафторэтилена, полистирола, полиметакрилата, полиамидов и т. д. Рассмотрим последовательно перечисленные виды пластических масс и кратко остановимся на их применении в лаборатории. Некоторые данные о свойствах отдельных видов пластмасс приведены в табл. 3. Эти данные носят ориентировочный характер, поскольку свойства пластмасс иногда колеблются в очень широких пределах.

Таблица 3

Свойства пластических масс

Пластическая масса	Плотность	Температура плавления или размягчения, °C	Химическая стойкость [а]				Растворитель
			кислоты	основания	углеводороды	органические вещества [б]	
Поливинилхлорид	1,2—1,7	80—100	+	+	+	—	Циклогексанон
Полиэтилен	0,9	110—120	+	+	—	+	Ароматические углеводороды при нагревании
Политетрафторэтилен	2,1—2,3	327	+	+	+	+	Нет
Полистирол	1,05—1,07	90—120	+	+	—	—	Ароматические углеводороды
Полиметилметакрилат	1,05—1,25	70—120	+	+	±	—	Толуол, эфиры
Полиамид	1,1	180—240	—	+	+	—	Муравьиная кислота, фенол
Фенолформальдегидная смола	1,3—1,5	—	+	+	+	+	Нет

[а] + устойчив, — неустойчив.

[б] Спирты, кетоны, сложные эфиры, галогенпроизводные.

Поливинилхлорид является основным компонентом пластмассы, известной под торговым названием *винидур*. Непластифицированный полимер находит применение при монтажных работах: из него изготовляют сточные трубы, трубы для вытяжных шкафов и т. д. Благодаря способности свариваться горячим воздухом винидур применяют для изготовления специальной посуды и аппаратуры. В винидуровых бутылях хранят плавиковую кислоту и другие химические вещества, разрушающие стекло.

Пластифицированный поливинилхлорид применяют для изготовления шлангов. Несмотря на то что такие шланги менее эластичны, чем резиновые, они обладают исключительной стойкостью к действию некоторых газов и паров, разрушающих каучук. Шланги из поливинилхлорида абсолютно устойчивы к действию озона и достаточно хорошо выдерживают воздействие хлора и галогеноводородов. Эта устойчивость, однако, зависит от степени пластичности шлангов. Непластифицированный поливинилхлорид не изменяется под действием галогенов и галогеноводородов, однако пластификаторы в большинстве случаев разрушаются, поэтому пластифицированные шланги выдерживают контакт с галогенами и галогеноводородами только непродолжительное время.

Недостаточная эластичность шлангов из поливинилхлорида несколько затрудняет насаживание шлангов на стеклянные или металлические трубки. В этом случае следует использовать термопластичность поливинилхлорида: при кратковременном погружении в кипяток, нагревании водяным паром или при осторожном разогревании на достаточном расстоянии от пламени поливинилхлорид размягчается настолько, что шланг без особых усилий надевается на трубку гораздо большего диаметра, чем диаметр шланга.

Из поливинилхлорида изготовляют также пленки, которые защищают лабораторные приборы от пыли, паров и влаги. В случае необходимости пленку из поливинилхлорида можно склеить. В качестве клея наиболее пригоден раствор поливинилхлорида в циклогексаноне. Склеиваемые поверхности обеих пленок смазывают тонким слоем такого клея и на несколько минут прижимают друг к другу, в результате образуется прочный шов. Этим же способом легко заклеивать отверстия, возникающие при повреждении таких пленок или чехлов. Недостатком пленок из поливинилхлорида является их значительная термопластичность, вследствие чего они при низких температурах теряют эластичность и легко рвутся. С этой точки зрения гораздо удобнее полиэтилен.

Поливинилацетат, растворенный в своем мономере (винилацетате), используют в качестве уплотняющего материала, замазки, клея и лака.

Полиэтилен (*политен*) — полупрозрачный воскообразный материал, применяемый для тех же целей, что и поливинилхлорид. Из полиэтилена изготовляют лабораторную посуду (мерные цилиндры, стаканы, склянки для хранения реактивов, воронки, чашки и т. д.) и трубки различных диаметров. Полиэтиленовые трубки хорошо свариваются горячим воздухом, поэтому они пригодны для сборки сложных приборов. В связи с незначительной термопластичностью полиэтилена надевать изготовленные из него шланги на стеклянные трубки труднее, чем шланги из поливинилхлорида. При значительной разнице в диаметрах стеклянной и полиэтиленовой трубок последнюю нагревают на пламени. Нагревание следует проводить очень осторожно, во избежание нежелательной деформации и загорания трубки (в отличие от поливинилхлорида полиэтилен легко загорается). Следует отметить, что после охлаждения полиэтиленовая трубка пристает

к стеклу не так плотно, как шланг из каучука или поливинилхлорида, поэтому такое соединение часто бывает негерметичным.

Из полиэтилена изготовляют также пластины различной толщины и пленки. Из пластин вырезают уплотнительные прокладки, пленки применяют для изготовления предохранительных чехлов для лабораторных приборов. Полиэтиленовые пленки очень удобно сваривать. Два куска

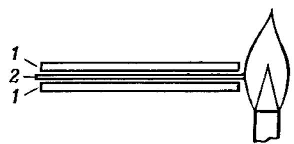


Рис. 34. Сваривание пленок из пластмасс.
1 — стекло; *2* — пленка.

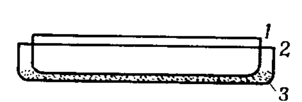


Рис. 35. Приготовление пластинки из пористого полиэтилена.
1, 2—чашка Петри; *3*—пористый полиэтилен.

пленки закладывают между двумя стеклянными или металлическими пластинами так, чтобы полиэтилен выступал приблизительно на 1 *мм* от края пластин. Затем этот край проводят над пламенем с определенной скоростью (рис. 34). Склеивать полиэтилен очень трудно, так как он плохо растворяется даже в углеводородах (только в ароматических и при повышенной температуре).

Особого внимания заслуживает применение полиэтилена в качестве фильтрующего материала. Сильнощелочные растворы и растворы фтористоводородной и борофтористоводородной кислот можно фильтровать через слой порошкообразного полиэтилена в полиэтиленовой воронке. Еще лучше фильтровать жидкости через пористый полиэтилен, который легко можно получить в лаборатории и придать ему требуемую форму.

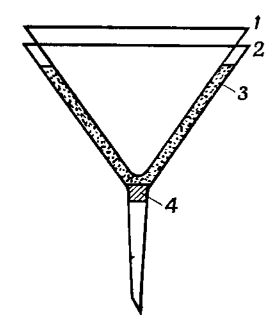


Рис. 36. Приготовление фильтра из пористого полиэтилена.
1 — воронка с заплавленным дном; *2* — воронка; *3* — пористый полиэтилен; *4* — пробка.

Для получения пластины из пористого полиэтилена полиэтиленовый порошок смешивают с хлористым натрием в весовом соотношении 1 : 4. Полученную массу помещают между двумя чашками Петри так, чтобы образовался слой толщиной 1—2 *мм*, и в таком виде выдерживают в сушильном шкафу при температуре 130—150° (рис. 35). После охлаждения спекшуюся массу промывают теплой водой для удаления хлористого натрия. Аналогичным способом изготовляют воронки из пористого полиэтилена. В качестве формы используют две стеклянные воронки, из которых внешнюю закрывают в месте сужения пробкой, а внутреннюю в том же месте заплавляют (рис. 36).

В последнее время в лабораториях стали применять и *политетрафторэтилен* (*тефлон*, *фторопласт*). Это самая устойчивая пластмасса, которая выдерживает повышение температуры до 300°. При более высокой температуре тефлон начинает разлагаться с выделением ядовитого дыма. Поэтому нельзя допускать непосредственного контакта политетрафторэтилена с пламенем. Из химических агентов только фтор и расплавленный натрий разрушают тефлон. Тефлон пригоден для изготовления уплотнений и лабораторной посуды, например чашек и стаканов. Краны из тефлона (стр. 24 и 25) не требуют смазки, не заедают, герметичны и не бьются.

Полистирол применяют для изготовления бутылей, предназначенных для хранения химических веществ, разрушающих стекло, в первую очередь водных растворов фтористого водорода. Пенопласт из полистирола имеет удельный вес около 0,01, т. е. гораздо меньше удельного веса пробки; его используют в качестве теплоизоляционного материала при низких температурах. При повышенной температуре полистирол размягчается и деполимеризуется. Это свойство можно использовать при изготовлении подставок для колб. Стеклянную круглодонную колбу нагревают в пламени приблизительно до 200° и прижимают дном к блоку из полистирольного пенопласта. Вследствие деполимеризации в пенопласте образуется углубление — оттиск дна колбы.

Другие виды пластмасс применяют в лаборатории реже. Из *полиметакрилата* (*плексигласа*), отличающегося исключительной прозрачностью, изготовляют защитные маски для лица и большие предохранительные щиты, которые укрепляют перед аппаратурой. Преимуществом таких предохранительных щитов является их негорючесть. Этим плексигласовые щиты выгодно отличаются от щитов из целлулоида.

Среди изделий из *полиамидов*, используемых в лаборатории, следует упомянуть пленки, которые очень легко можно сваривать или склеивать муравьиной кислотой, нити, отличающиеся необычайной прочностью, и, наконец, различного рода прессованные заготовки, из которых посредством соответствующей обработки можно изготовить ту или иную деталь.

Из *фенолформальдегидных смол* изготовляют бакелитовые заготовки самых различных видов. Бакелитовыми плитами покрывают лабораторные столы. Такие плиты чрезвычайно устойчивы к действию химических агентов и разрушаются только минеральными кислотами, обладающими окислительными свойствами. Однако бакелитовые пластики обладают небольшой термической стойкостью и портятся с течением времени от тепла больших газовых горелок.

8. БУМАГА

В лаборатории бумагу используют в основном в качестве фильтрующего материала. Сорт фильтровальной бумаги выбирают в зависимости от цели работы. В большинстве случаев пригодны обычные технические сорта бумаги, поставляемые в виде *листов*, *кружков* разных диаметров или *складчатых фильтров*.

Фильтровальная бумага не должна содержать клея и других наполнителей, способных при фильтровании загрязнять фильтрат. Критерием при сортировке фильтровальных бумаг служит скорость перемещения по ним жидкостей под действием капиллярных сил. Фильтры, отличающиеся сравнительно большой скоростью фильтрования, пригодны в основном лишь для фильтрования довольно грубых суспензий. Для фильтрования более тонких суспензий применяют более плотную бумагу, скорость фильтрования через которую меньше. Следующим требованием, которому должна отвечать высококачественная фильтровальная бумага, — достаточная механическая прочность. Большой прочностью и особенно устойчивостью к действию сильнокислых или щелочных растворов обладают беззольные фильтры. Эти фильтры освобождают от большей части минеральных примесей путем обработки их соляной или фтористоводородной кислотой. Они выпускаются в виде кружков определенных диаметров

и имеют очень незначительное, а главное постоянное содержание золы. Содержание золы обычно указывается на упаковке.

Для фильтрования аморфных осадков применяют наименее плотную бумагу, так называемые фильтры *«черная лента»* (каждая пачка этих фильтров опоясана бумажной лентой черного цвета). В большинстве случаев можно использовать фильтры средней плотности (*«белая лента»*). Очень плотные (*«баритовые»*) фильтры (*«синяя лента»*) пропускают фильтрат медленно и задерживают тонкие порошкообразные суспензии. В отдельных случаях применяют фильтры с *желтой полоской*. Эти фильтры изготовлены из бумаги того же сорта, что и фильтры с белой полосой, но отмытой эфиром от веществ, растворимых в органических растворителях. Этот сорт фильтров сравнительно редко применяют в лаборатории (он пригоден, например, для фильтрования растворов при кристаллизации веществ, предназначенных для анализа, или в медицинской практике для приготовления растворов для инъекций). Преимущество этих фильтров состоит также в том, что они в гораздо меньшей степени загрязняют фильтрат волокнами, чем обычная фильтровальная бумага.

Кроме того, существуют различные сорта специальных фильтровальных бумаг, например бумаги с добавкой *коагулянтов* или *адсорбентов*. Эти добавки облегчают фильтрование раствора, содержащего коллоидные частицы, или частично обесцвечивают фильтруемый раствор. Наиболее известны фильтровальные бумаги с добавкой *диатомита* (инфузорной земли) или *активированного угля*, применяемые для осветления или обесцвечивания фильтруемых растворов (см. стр. 326).

Фильтровальную бумагу используют в органической лаборатории и для сушки препаратов, которые между листами фильтровальной бумаги высыхают гораздо быстрее благодаря тому, что бумага впитывает остатки растворителя. Следует упомянуть о широком использовании высококачественных сортов фильтровальной бумаги для хроматографии на бумаге (см. стр. 455).

В лаборатории находят применение также некоторые специальные изделия, изготовленные из фильтровальной бумаги. В *бумажные патроны* помещают образцы материала, предназначенного для экстрагирования в приборе Сокслета или в других экстракторах. В лаборатории применяют и некоторые другие виды бумаг, особенно бумаги с совершенно гладкой поверхностью, лишенной волокон (например, так называемая *полупергаментная бумага*). Такую бумагу используют в работе с веществами, подготовляемыми для анализа, для обертывания корковых пробок и т. д.

9. СМАЗКИ, ЗАМАЗКИ И КЛЕИ

Для смазывания вращающихся металлических деталей в химической лаборатории используют обычные смазки — *минеральное масло, вазелин* и т. д. Большое внимание следует уделять также смазыванию стеклянных деталей. В первую очередь это относится к осям мешалок, кранам, шлифам и т. д. Для уменьшения трения быстро вращающихся деталей применяют маловязкие сорта вазелина. Если смазанная часть подвергается действию растворителей, растворяющих масло, то следует использовать смазки, составленные *из смеси глицерина с декстрином, крахмалом или сахаром*. В зависимости от пропорции, в которой смешивают компоненты, получают смазки с различными свойствами: глицерин снижает вязкость, крахмал или дек-

стрин, наоборот, повышает ее. Сахар (сахароза, глюкоза) сообщает таким смазкам клейкость.

Смазку хорошего качества можно приготовить, например, из 8 *г* растворимого крахмала, 2 *г* сахарозы и 25 *г* глицерина, осторожно нагревая смесь в фарфоровой чашке до 140° при перемешивании. Тем же способом из 20—30 *г* декстрина и 35 *г* глицерина можно приготовить смазку, не уступающую по свойствам первой.

Шлифы, которые вращаются лишь изредка (краны) или вовсе не вращаются, следует смазывать уплотняющими смазками. Чаще всего для этой цели используют чистый вазелин. Такая смазка предупреждает подтекание и заедание шлифов. Смазка, состоящая из смеси *парафина с ланолином*, по качеству превосходит чистый вазелин. Очень распространена так называемая *смазка Рамзая*, представляющая собой смесь вазелина, парафина или ланолина и сырого каучука. Отличительным свойством этой смазки является ее большая вязкость. Смазку Рамзая можно приготовить, например, растворением 10—30 *г* мелко раскрошенного сырого каучука в 50 *г* вазелина и 10 *г* парафина при 100—120°.

При работе в вакууме необходимо применять уплотняющие смазки с очень низкой упругостью паров. Во многих случаях для этой цели подходит смесь безводного ланолина с пчелиным воском (в соотношении 5 : 1 — 1 : 2). Аналогичную смазку можно приготовить сплавлением канифоли (4 вес. ч.), пчелиного воска (3 вес. ч.) и вазелина (3—10 вес. ч.). Консистенция смазки зависит от содержания вазелина. Для работы в высоком вакууме применяют также специальные смазки, например так называемые *апиезоны*. Апиезоны представляют собой кубовые остатки парафинового масла, очищенные молекулярной перегонкой. Эти смазки отличаются незначительной упругостью паров: *апиезон W* при 180° имеет упругость пара порядка 10^{-3} *мм рт. ст.*

Апиезоны применяют также для уплотнения шлифов, работающих при высокой температуре: Для этой цели употребляют, например, *апиезон Q*, содержащий мелкодисперсный графит. Можно использовать также чистый мелкорастертый графит.

Большую часть упомянутых выше смазок в настоящее время с успехом заменяют силиконовые полимеры. Преимущество их состоит в абсолютной несмешиваемости с водой или водными растворами, низкой упругости паров и главным образом в незначительном изменении вязкости в зависимости от температуры. При этом температура воспламенения силиконов гораздо выше, а горючесть несравненно меньше, чем у аналогичных смазок на основе углеводородов. При смазывании трущихся поверхностей (ось мешалки и т. д.) вместо минерального масла или глицерина можно употреблять различные сорта силиконового масла, а силиконовые смазки более густой консистенции заменяют вазелин и другие консистентные смазки.

Часто необходимо соединить различные части аппаратуры, изготовленные из одного и того же или разных материалов. Для склеивания тех частей приборов, которые обычно не разбираются, используют два вида замазок: термопластичные и необратимо затвердевающие. К замазкам первого рода относится, например, *сургуч*, *пицеин*, смеси канифоли и пчелиного воска, шеллак и его смеси (например, так называемая *замазка Котинского*, представляющая собой смесь шеллака с 20—40% древесного дегтя) [5].

Все перечисленные замазки хорошо прилипают к стеклу, фарфору, дереву и металлу. Их преимущество заключается в том, что их удобно

наносить в нагретом состоянии. Все эти замазки частично или полностью растворимы в некоторых органических растворителях и не могут быть использованы при повышенных температурах.

Для работы при высоких температурах можно применять, например, *хлорид серебра*, который плавится только при 455°. Расплавленным хлоридом серебра можно склеивать стеклянные части аппаратуры или герметизировать шлифы, работающие при высоких температурах.

Кроме термопластичных замазок, существуют замазки неразмягчающиеся, необратимые. Стекло, фарфор и металлы хорошо склеиваются смесью свинцового глета с глицерином. Замазку приготовляют растиранием тонкого порошка PbO с глицерином до получения густой пасты. Через несколько часов смесь затвердевает и не растворяется ни в воде, ни в щелочах, ни в минеральных кислотах. Такая замазка выдерживает температуру до 260°, сохраняя первоначальные свойства.

Широко известна замазка под названием *цемент Сореля*, которую приготовляют размешиванием 60%-ного раствора хлорида магния с окисью магния до получения густой массы. Смесь быстро затвердевает, так как образуется твердый оксихлорид магния. Аналогичными свойствами обладает смесь раствора хлорида цинка с окисью цинка.

Смеси из жидкого стекла и карбонатов или окисей кальция, магния, свинца, железа или из жидкого стекла и талька образуют очень твердые и стойкие замазки. Эти смеси пригодны для склеивания деталей, работающих при повышенной температуре.

Работая при очень высоких температурах, применяют термостойкую замазку, приготовляемую из смеси каолина с 10% буры и воды. Готовая замазка представляет собой очень густую массу. Соединяемые детали скрепляются после постепенного нагревания замазки до температуры красного каления.

В последнее время в лаборатории все шире начинают применять замазки на основе пластмасс. Очень важную группу замазок и клеев составляют продукты поликонденсации фенола, резорцина или мочевины с формальдегидом. К замазкам этого типа обычно добавляют загустители — мел, сульфат бария, древесные опилки и т. д.

Особое значение имеют замазки и клеи на основе эпоксидных смол. Эти замазки обычно поступают в продажу в виде порошка или палочек. Склеиваемые детали подогревают приблизительно до 100° и наносят на них слой смолы. Последняя при этой температуре плавится и обволакивает склеиваемые поверхности, после чего детали прижимают одну к другой. Затвердевание смолы происходит при повышенной температуре. Обычно склеиваемые части достаточно прогреть при 200° в течение 1 *час*.

Эпоксидные смолы применяют также в виде их ацетоновых растворов. Склеиваемые детали смазывают таким раствором, после чего растворитель удаляют нагреванием приблизительно до 100°. Затвердевание быстрее всего происходит тоже при нагревании.

В некоторых случаях в качестве замазки или материала для заполнения раковин применяют препарат дентакрил на основе метакрилата. Однако к действию органических растворителей (уксусная кислота, муравьиная кислота) эпоксидные смолы и дентакрил малоустойчивы.

Более подробные сведения о применении замазок можно найти, например, в книге Вольфа и Берана [6], в т. II «Справочника химика» [13], в книге Стронга [5] или в статье Шварца, помещенной в монографии Губена — Вейла [14].

10. КАЧЕСТВО ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТИВОВ

Результат и выход в химических синтезах, а тем более точность аналитических определений в значительной степени зависят от качества используемых реактивов. Поэтому знание чистоты применяемых реактивов является необходимой предпосылкой успешной работы. Кроме соединений, приготовленных и проверенных самим химиком, в качестве исходных и вспомогательных веществ используют торговые препараты. Качество таких препаратов гарантируется изготовителем.

Изготовитель гарантирует минимально возможное процентное содержание чистого вещества в препарате. Однако чаще всего применяют более точный способ — указывают максимально допустимое содержание отдельных примесей в веществе. Иностранные фирмы, производящие реактивы, обычно указывают допустимое содержание примесей только в случае наиболее качественных реактивов, обозначаемых словами *«чистый для анализа»*, или сокращенно *ч. д. а.* (латин. *pro analysi*). Для менее чистых реактивов, имеющих маркировку *«химически чистые»* (сокращенно *х. ч.*, латин. — *purissimum*) и *«чистые»* (сокращенно *ч.*, латин. *purum*), никакой спецификации не дается и единственной гарантией качества таких реактивов служит название фирмы-изготовителя.

Таблица 4

Чистые химические реактивы

Чистый для анализа ч.д.а.	*Pro analysi* *p.a.*
Химически чистый х.ч.	*Purissimum speciale* *puriss. spec.*
Чистый ч.	*Purum* *p.*
Технические реактивы	
Рафинированный	*Depuratum* *depur.*
Технический техн.	*Technicum* *techn.*
Сырой	*Crudum* *crud.*

«Технические» реактивы представляют собой препараты, получаемые обычными технологическими методами, и предназначаются, как правило, для дальнейшей технологической обработки. Обычно они характеризуются значительным содержанием примесей, и часто их нельзя рассматривать как индивидуальные вещества. Однако некоторые современные процессы позволяют производить технические реактивы высокой степени чистоты.

В СССР * и Чехословакии качество химических реактивов гарантируется ГОСТами. ГОСТы определяют допустимое содержание примесей в реактивах всех степеней чистоты, а не только в самых чистых. Обозначения степени чистоты реактивов и их латинские синонимы приведены в табл. 4.

В настоящее время в ЧССР выпускаются некоторые химические реактивы с маркировкой «высокочистые», которые по качеству превосходят вещества, обозначаемые, согласно ГОСТам, как «химически чистые». Однако в таких случаях, как правило, речь идет о веществах, предназна-

* В СССР для характеристики технических реактивов служат технические условия.— *Прим. ред.*

чаемых для физических исследований (материалы для полупроводников, для работы в области ядерной физики и т. д.).

Следует упомянуть еще об одной группе стандартизованных веществ — о так называемых фармацевтических химических веществах. В этом случае требования, предъявляемые к чистоте реактивов, отличаются от требований, предъявляемых к реактивам, предназначенным для химических работ. Фармацевтические химикалии оценивают прежде всего с точки зрения содержания примесей, вредных для организма человека. Максимально допустимое содержание примесей в таких реактивах указано в специальных сборниках-фармакопеях, принятых и действующих в разных странах. Среди них наибольшей известностью пользуется советская (Государственная фармакопея СССР, IX изд.), немецкая (Deutsches Arzneibuch, VI изд.), американская (The Pharmacopoeia of the USA, XVI изд.) и чехословацкая (Československý lékopis, II изд.). В Германии и США выпускаемые промышленностью реактивы, отвечающие нормам фармакопеи, снабжаются сокращенными обозначениями D. A. B. VI и U. S. P. соответственно.

Безусловно, при химических работах в лаборатории удобнее всего работать с самыми чистыми реактивами. Однако опытный химик понимает, что работа с совершенно чистыми веществами в большинстве случаев является расточительством. Поэтому в каждом случае следует определить, какая степень чистоты реактивов действительно необходима для проведения данной работы. При этом основным критерием должно быть отсутствие таких примесей, которые могли бы помешать успешному ходу работы. В первую очередь это относится к каталитическим ядам, инициаторам побочных реакций и т. д.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hains I. M., Chemie, 7, 173 (1951).
2. Heldmann J. S., Technique of Glass Manipulation in Scientific Research, New York, 1946.
3. Lukeš R., Wichterle O., Petrů F., Hudlický M., Základy preparativní organické chemie, Techn.-vědecké vydavatelství, Praha, 1951.
4. Nokes M. C., Modern Glass Working and Laboratory Technique, 3d ed., London, 1948.
5. Strong J., Procedures in Experimental Physics, New York, 1938.
6. Volf M., Beran M., Laboratorni sklo, I. dil, SNTL, Praha, 1958.
7. Woytacek C., Lehrbuch der Glasbläserei, Berlin, 1932.
8. Lukeš V., Komers R., Herout V., J. Chromatog., 3, 303 (1960).
9. D'Ans J., Lax E., Taschenbuch für Chemiker u. Physiker, Springer, Berlin, 1943.
10. Hodgman C. D., Handbook of Chemistry and Physics, Chemical Rubber Publishing, Cleveland, Ohio, 1954.
11. Čurp V., Chem. listy, 40, 70 (1946).
12. Korecký J., Povrchové zušlechťování kovů, Hokr, Praha, 1944.
13. «Справочник химика», т. 3, стр. 1143, Химиздат, М., 1952.
14. Schwarz H., в монографии Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. I/1, G. Thieme, Stuttgart, 1958.

ГЛАВА **II**

Размалывание и просеивание

Б. КЕЙЛ,
В. ГЕРОУТ

1. РАЗМАЛЫВАНИЕ

Химические вещества часто поступают в лабораторию в грубоизмельченном виде, не удобном для употребления. Уже при взвешивании более удобен порошкообразный материал, чем вещество в виде кусков, а при химических операциях следует всегда стремиться работать с веществом, обладающим наибольшей поверхностью. Скорость растворения прямо пропорциональна величине поверхности растворяемого вещества или величине поверхности нерастворимого носителя, из которого экстрагируют растворяемое вещество. При гетерогенных реакциях величина поверхности твердой фазы и ее контакт с жидкой фазой являются решающими факторами, определяющими скорость реакции. В некоторых типах реакций поверхность и форма вещества (твердой фазы) обусловливают его реакционноспособность (алюминиевый порошок при приготовлении алкоголятов, магниевая стружка при проведении реакции Гриньяра, натриевая пыль при конденсации Клайзена).

Решающее значение имеет размер частиц, а следовательно, и поверхность вещества при операциях разделения, основанных на диффузии растворенных веществ из раствора в твердую фазу, как, например, при некоторых видах хроматографии. Подробно эти вопросы рассмотрены в соответствующих главах.

Методы, используемые для приготовления материалов с определенным размером частиц — дробление, размалывание, растирание, просеивание, отмучивание и т. п.— выбирают в зависимости от механических и химических свойств обрабатываемого материала. Органические вещества, как правило, менее твердые, чем неорганические, поэтому при их обработке обычно не встречаются с такими затруднениями, как при измельчении неорганических веществ.

Проще всего измельчать небольшие количества материалов (куски или крупные кристаллы) растиранием *в ступке*. При этом всегда лучше обрабатывать вещества несколькими небольшими порциями. Этим достигается экономия времени, значительно более полное растирание, и вещество не просыпается на стол. Ступка может быть фарфоровая, стеклянная, а в случае твердых материалов или для приготовления аналитических образцов — агатовая. Надо помнить, что в ступках, предназначенных для растирания, нельзя толочь вещества, так как такие ступки легко могут расколоться.

Довольно часто вещества, которые требуется растереть, размазываются и налипают на пестик и стенки ступки (например, мягкий асфальт, биологические материалы и т. п.). Такие вещества перед растиранием смешивают с песком, пемзой, двуокисью кремния или битым стеклом, что иногда позволяет устранить указанное неприятное свойство обрабатываемого материала.

Когда при обработке неизвестных веществ есть подозрение, что они взрывоопасны, необходимо перед растиранием больших количеств растереть небольшую пробу и убедиться, что взрыва не происходит. Тепло,

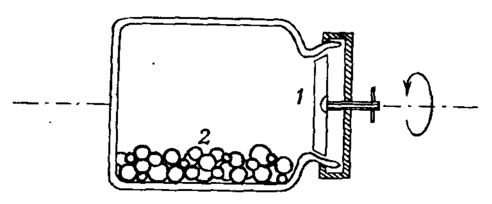


Рис. 37. Шаровая мельница.
1 — фарфоровая крышка, прикрепленная к мельнице при помощи железной арматуры; 2 — фарфоровые шары.

выделяющееся при трении, может в случае малостабильных веществ вызывать их самопроизвольное разложение. Если такие вещества все же нужно растереть, то применяют специальные ступки с резиновыми пестиками.

Часто, особенно в случае твердых веществ, удобно перед растиранием разбить большие куски в *специальной ступке*. В этом случае, так же как и при растирании, следует соблюдать осторожность при работе с неизвестными веществами.

Для измельчения больших количеств служат мельницы различных конструкций, которые выбирают в зависимости от свойств материала и требуемой производительности.

В *шаровой мельнице*, изображенной на рис. 37, за один прием можно измельчить в среднем 1 *кг* материала. Шаровая мельница представляет собой цилиндрический сосуд из прочного фарфора с крышкой, снабженной

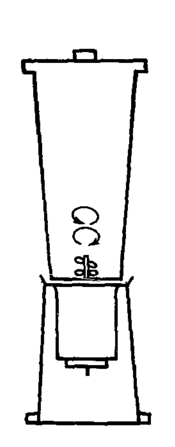


Рис. 38. Гомогенизатор с большим числом оборотов.

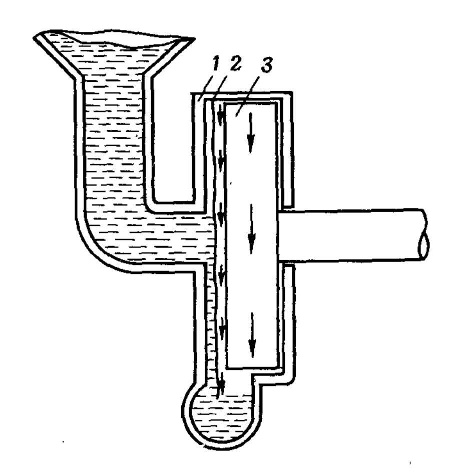


Рис. 39. Коллоидная мельница.
1 — статор; 2 — слой суспензии размалываемого вещества в жидкости; 3 — ротор.

резиновым уплотнением. Мельницу наполняют веществом примерно на одну треть, вторую треть объема занимают шары из твердого фарфора. После укрепления крышки мельницу помещают на вращающее устройство. Вращением мельницы вокруг ее оси в течение нескольких часов дости-

гается тонкое измельчение вещества. Измельченное вещество отделяют от шаров, просеивают через сито для получения частиц требуемой величины, причем крупные неразмолотые частицы снова направляют на помол.

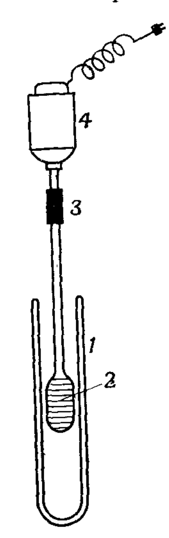


Рис. 40. Гомогенизатор Поттера и Эльвехейма.
1 — толстостенная пробирка; 2—пришлифованный пестик; 3 — эластичное резиновое соединение; 4 — моторчик.

Шаровые мельницы имеют относительно небольшую производительность, размол длится долго и определенная степень измельчения ничем не гарантируется. В процессе размола часто приходится брать пробы, чтобы наблюдать за степенью измельчения. Большое преимущество имеют шаровые мельницы для размалывания корродирующих веществ и веществ, которые надо молоть под слоем жидкости (например, некоторые ионообменные смолы и т. п.).

Многие типы лабораторных мельниц сконструированы на тех же принципах, что и большие промышленные мельницы, и сведения о них можно найти в соответствующей технологической литературе. При размалывании природных материалов, например корней и стеблей растений, сушеного лекарственного сырья, применяют различные *аптечные мельницы*; для материалов животного происхождения часто используют обычные *мясорубки*.

Небольшие количества материалов растительного или животного происхождения можно очень эффективно измельчить в *гомогенизаторах* различных типов с большим числом оборотов, в которых две системы ножей вращаются в противоположные стороны со скоростью до 14 000 *об/мин* (рис. 38).

Очень тонкого измельчения можно достигнуть в *коллоидных мельницах* специальной конструкции (рис. 39).

В биохимических лабораториях для гомогенизации небольших количеств биологических материалов, особенно мягких тканей, применяют весьма эффективные и дешевые *гомогенизаторы Поттера* и *Эльвехейма* [1] (рис. 40). Они состоят из вращающегося пестика — расширенной книзу толстостенной трубки, присоединенной к оси мотора с большим числом оборотов и отшлифованной так, чтобы между ее нижней частью и стенкой толстостенной пробирки оставался небольшой зазор. Поскольку цельностеклянная аппаратура быстро изнашивается, в последнее время стали изготовлять пестики из найлона или плексигласа, которые истираются значительно меньше. Материал помещают в пробирку, которую обертывают плотной тканью и надевают на вращающийся пестик. Пробирку поднимают и опускают так, чтобы ее содержимое проталкивалось между вращающимися пестиком и стенкой. Рекомендуется ограждать гомогенизатор щитком для предохранения глаз. Мотор гомогенизатора должен быть укреплен на стене, число оборотов мотора регулируется автотрансформатором.

2. ПРОСЕИВАНИЕ

Классификацию препаратов просеиванием проводят в лабораториях органической химии сравнительно редко. Чаще требуется определить величину частиц некоторых вспомогательных материалов, используемых в качестве адсорбентов, ионообменников и т. п. при хроматографии. Для этого применяют простые *сита*, чаще всего круглой формы, представляющие собой *проволочные сетки* с отверстиями нужного размера. Для очень тонких

материалов используют также *шелковые ткани*. Вещество просеивают ручным или механическим способом. Механические устройства для встряхивания сит описаны, например, в справочнике Перри [2]. При применении тонких сит просеивание можно ускорить постукиванием по ситу волосяной щеткой.

При приготовлении препаратов с определенным размером частиц, необходимых для хроматографии, иногда отделяют весь материал, проходящий сквозь данное сито. Полученный таким образом материал освобожден от частиц, размер которых меньше величины отверстий используемого сита. Более точное разделение веществ по размеру частиц достигается отбором частиц, остающихся между двумя ситами. Отсортированный материал состоит из частиц определенного размера: величина наиболее крупных частиц определяется размером отверстий грубого сита (через которое прошел весь материал), величина наиболее мелких — размером отверстий тонкого сита (через которое данная фракция не проходит).

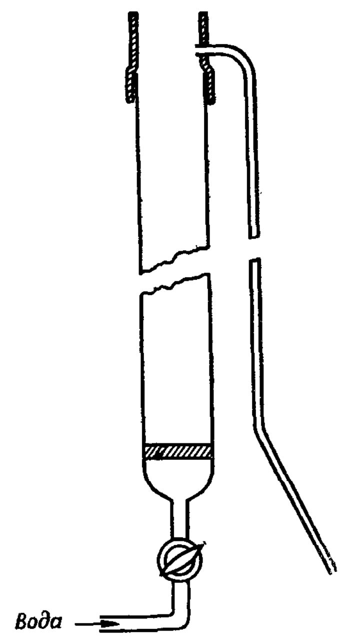


Рис. 41. Флотация измельченного материала.

Для точной характеристики материал сортируют при помощи сит со стандартными размерами отверстий. Набор *стандартных сит* употребляют для так называемого *ситового анализа*, при котором в образце определяют процентное содержание частиц различной величины. Работа с материалом, охарактеризованным таким образом, позволяет получать воспроизводимые результаты. В табл. 5 сравниваются стандартные проволочные сетки, которые чаще всего используют. В первой колонке приведено обозначение проволочных сит по чехословацкому государственному стандарту 1210 (ЧГС 1210), которое одновременно обозначает величину отверстий в миллиметрах, во второй колонке — толщина проволоки отдельных сит этого стандарта. Третья и четвертая колонки содержат те же данные по международным стандартным ситам. В пятой, шестой и седьмой колонках приведены данные о немецких ситах ДИН, а в последующих колонках — данные о *ситах Тилера*, употребляемых главным образом в США, затем стандарты США и британские стандарты. В последних трех колонках указаны только обозначения сит. Сравнением числовых значений в горизонтальных рядах можно найти приблизительные эквивалентные значения для всех приведенных рядов стандартизованных сит *.

В различных фармацевтических руководствах рекомендуют специальные шелковые ткани, служащие для классификации фармацевтических препаратов.

Ввиду трудоемкости процесса просеивания или отсутствия специальных сит иногда вместо просеивания довольствуются отмучиванием. Этот способ очень удобен в том случае, когда производят сортировку нерастворимых в воде неорганических веществ по размеру частиц, например

* В СССР для стандартизации шелковых сит служит ГОСТ 4403-48 (Москва, 1948). — *Прим. ред.*

адсорбентов или носителей для газовой хроматографии. Метод отмучивания также вполне пригоден для удаления пыли из крупнозернистых, хорошо осаждающихся материалов.

Таблица 5

Сравнение стандартных проволочных сеток для контрольных сит

ЧГС 1210		Международный стандарт		Контрольные сита ДИН			Сита серии Тилера	Стандарт США	Британский стандарт
размер отверстий (обозначение сетки)	диаметр проволоки, *мм*	размер отверстий (обозначение сетки)	диаметр проволоки, *мм*	размер отверстий (обозначение сетки)	число проволок на 1 *см*	число отверстий на 1 *см²*	обозначение сетки	обозначение сетки	обозначение сетки
—	—	0,040	0,031	0,040E	130E	16 900	—	325	—
—	—	0,050	0,038	0,053E	110E	12 100	—	270	300
0,060	0,040	0,063	0,046	0,060	100	10 000	250	230	—
—	—	—	—	0,066E	90E	8 100	—	—	240
0,750	0,050	0,080	0,057	0,075	80	6 400	200	200	200
0,090	0,055	—	—	0,090	70	4 900	170	170	170
0,100	0,065	0,100	0,070	0,100	60	3 600	150	140	150
0,12	0,08	0,125	0,085	0,12	50	2 500	115	120	120
0,15	0,10	0,160	0,105	0,15	40	1 600	100	100	100
—	—	—	—	0,177E	35E	1 225	80	80	85
0,20	0,13	0,200	0,13	0,20	30	900	65	70	72
0,25	0,17	0,250	0,16	0,25	24	576	60	60	60
0,30	0,20	0,315	0,19	0,30	20	400	48	50	52
—	—	—	—	0,34E	18E	324	42	45	44
0,40	0,24	0,400	0,23	0,40	16	256	—	—	—
0,43	0,28	—	—	0,43	14	196	35	40	36
0,50	0,34	0,500	$_4$0,28	0,50	12	144	32	35	30
—	—	—	—	0,54E	11E	121	—	—	—
0,60	0,4	0,630	$_4$0,33	0,60·	10	100	28	30	25
0,75	0,5	0,800	$_4$0,40	0,75	8	64	24	25	22
1,0	0,65	1,00	$_4$0,47	1,0	6	36	16	18	16
1,2	0,8	1,25	$_4$0,55	1,2	5	25	14	16	14
1,5	1,0	1,60	$_4$0,64	1,5	16	16	12	14	12
2,0	1,0	2,00	$_4$0,74	2,0	3	9	9	10	8
2,5	1,0	2,50	$_4$0,83	2,5	—	—	8	8	7
3,0	1,2	3,15	$_4$0,93	3,0	2	4	7	7	6
4,0	1,6	4,00	$_4$1,00	4,0	—	—	5	5	—
5,0	2,0	—	—	5,0	—	—	—	—	—
6,0	2,5	—	—	6,0	1	1	4	4	—

Простое устройство для отмучивания изображено на рис. 41. Главным его элементом является достаточно длинная трубка, диаметр которой определяется количеством сортируемого материала. В нижнюю часть трубки впаяны пластинка из пористого стекла и трубка для подачи воды под дав-

лением. Верхний отвод, который можно изготовить, например, из резиновой манжеты с вставленной в нее стеклянной трубкой, позволяет осуществить отбор фракций с однородными по размеру частицами. С повышением скорости тока воды уносятся все более и более крупные частицы. От воды частицы вещества проще всего отделяются осаждением в батарее сосудов.

Аналогичное устройство описано в гл. XX, посвященной ионообменной хроматографии (стр. 552).

ЛИТЕРАТУРА

1. Potter V. R., Elvehjem C. A., J. Biol. Chem., **114**, 495 (1936).
2. Perry J. H., Chemical Engineer's Handbook, New York, 1950.

ГЛАВА III

Перемешивание и встряхивание

И. ГУТ

1. ВВЕДЕНИЕ

Перемешивание используют при проведении реакций *в гетерогенной среде*, так как оно улучшает контакт между фазами и облегчает их взаимную диффузию, тем самым ускоряя реакцию. В случае гетерогенных реакций речь идет всегда о перемешивании смеси твердого вещества с жидкостью, двух несмешивающихся жидкостей или жидкости и газа. Перемешивание двух твердых или полужидких веществ при использовании обычной лабораторной техники осуществить не удается, и поэтому оно обсуждается в специальных технологических руководствах.

При реакциях твердых веществ с жидкостями или двух несмешивающихся жидкостей, проводимых при их интенсивном кипении в небольших объемах, зачастую можно обойтись и без механического перемешивания. В тех случаях, когда вязкость среды не очень велика, при кипении достигается достаточно хорошее перемешивание. То же самое относится к реакциям газов с жидкостями, когда достаточно хорошее перемешивание в небольших объемах достигается током проходящего через жидкость газа.

Перемешивание *в гомогенной среде* имеет целью ускорить диффузию прибавляемого вещества или улучшить контакт всей реакционной смеси с охлаждаемой или обогреваемой поверхностью.

Перемешивание осуществляют либо при помощи устройства, помещаемого внутрь неподвижного реакционного сосуда, либо периодическим встряхиванием всего сосуда. *Встряхивание* применяют в тех случаях, когда не требуется нагревания или охлаждения (или когда реакционный сосуд снабжен обогревательным элементом), а также в случае процессов, при проведении которых не требуется прибавлять твердые или жидкие вещества и которые протекают без значительного выделения газов или паров. Встряхивание используют и тогда, когда применение мешалок затруднено по конструктивным соображениям, например в небольших автоклавах, рассчитанных на высокое давление. В остальных случаях применяют перемешивание.

Для перемешивания в лабораториях употребляют, как правило, мешалки с большим избытком мощности. Поэтому физические и физико-химические параметры аппаратуры и реакционной смеси, имеющие важное значение при перемешивании в производственных масштабах, обычно в лабораторной практике не играют существенной роли.

2. ПЕРЕМЕШИВАНИЕ

2.1. Сосуды для перемешивания

Реакции, идущие при нормальной температуре, а также реакции, протеканию которых не мешает влага или воздух, проводят в открытых сосудах. Для этих целей употребляют обычные химические тонкостенные или толстостенные стаканы, а в случае больших объемов — цилиндрические керамические сосуды (см. рис. 43). Для малых количеств употребляют также широкогорлые колбы для титрования и широкие пробирки,

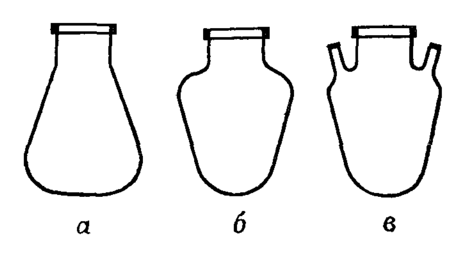


Рис. 42. Колбы.
а — колба Вальтера; *б* — колба Келлера; *в* — колба Келлера с двумя боковыми тубусами.

а для больших количеств — специальные колбы, так называемые *колбы для сульфирования Вальтера* (рис. 42, *а*) и *колбы Келлера* [8] (рис. 42, *б*, *в*). Преимуществом всех этих сосудов является наличие широкого горла, через которое можно вставить большую эффективную мешалку, капельные воронки, термометры и другое необходимое оборудование.

В случае перемешивания при кипении (с обратным холодильником) и при необходимости предохранять содержимое колбы от влаги или воздуха широкогорлые сосуды менее удобны. Правда, широкие горла колб можно закрыть пробками, однако это связано с рядом неудобств: корковые пробки имеют большое число пор, а резиновые пробки подвергаются действию паров растворителей и загрязняют реакционную смесь. Поэтому более выгодны трехгорлые колбы (рис. 17, *д* в гл. I), которые позволяют разместить обратный холодильник и другое необходимое оборудование в боковых горлах. Вместо трехгорлых колб можно использовать обычные колбы со специальными насадками (рис. 27, *б* в гл. I). Недостаток трехгорлых колб состоит в том, что их горла слишком узки для больших мешалок.

Все перечисленные выше недостатки устраняются при использовании стеклянных реакционных сосудов, изображенных на рис. 43, *в*. Они снабжены пришлифованными крышками и резиновыми уплотнениями. В крышках имеются центральные отверстия для мешалок и различное число боковых отверстий. Эти отверстия достаточно широки для того, чтобы пропустить большие мешалки, а иногда и нагреватели или охлаждающие стеклянные змеевики. Эти сосуды выпускаются емкостью от 500 *мл* до 100 *л* и представляют собой наиболее совершенное лабораторное и полупроизводственное оборудование для проведения реакций при перемешивании.

Для перемешивания используют также сосуды из *железа, нержавеющей стали* или *эмалированные* (рис. 43, *б*). Последние чаще всего применяют в лабораториях для синтеза красителей. В таких сосудах можно работать

и при повышенном давлении. Они снабжаются затвором для мешалки и обычно еще гильзами для термометра и манометром.

В сосудах круглого сечения при малых оборотах мешалки иногда возникает вращение всего объема реакционной смеси, что приводит к снижению

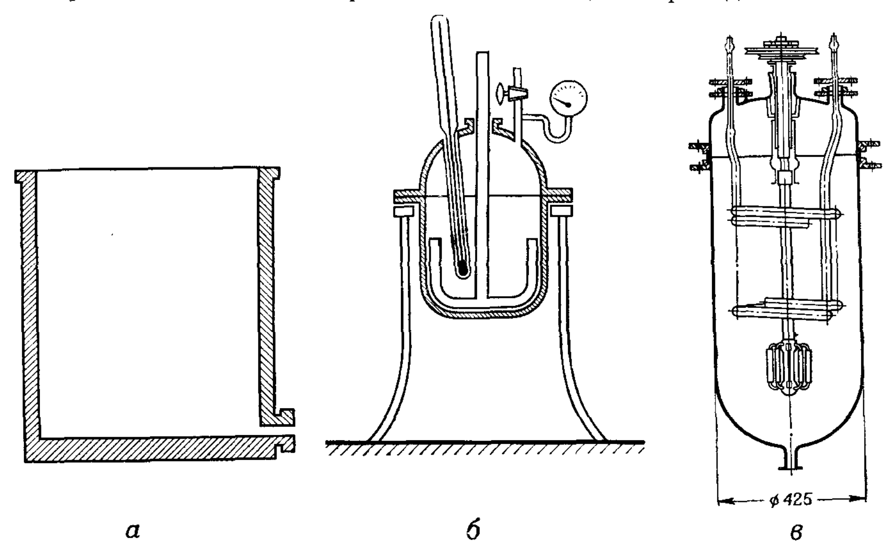


Рис. 43. Сосуды для перемешивания больших объемов.
а — футерованный сосуд; б — металлический котелок; в — стеклянный котелок.

эффективности перемешивания. Поэтому были рекомендованы сосуды овального или прямоугольного сечения [11]. Для этой цели применяют также металлические сосуды с плоскими выступами в стенках (рис. 44) или трех-

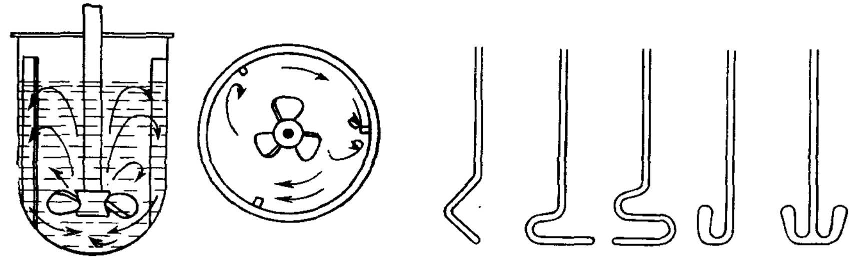


Рис. 44. Сосуд с закраинами. Рис. 45. Мешалки из стеклянных палочек.

горлые колбы с вдавленными стенками [12, 13]. Однако подобные конструкции не получили широкого распространения, потому что того же эффекта можно достигнуть при помощи скоростных мешалок.

2.2. Мешалки

Лабораторные мешалки чаще всего изготовляются из *стекла*. Наиболее удобны появившиеся в последнее время мешалки из полиэтилена и тефлона.

При проведении реакции в больших объемах, кроме стеклянных мешалок, используют *фарфоровые*, *железные*, *медные*, *бронзовые* мешалки, а так-

же мешалки из *нержавеющей стали* или металлические мешалки, защищенные слоем пластмассы (поливинилхлорида, полиэтилена, тефлона).

Простейшие мешалки для широкогорлых сосудов можно изготовить из *стеклянных палочек* (рис. 45). Их эффективность, однако, невелика. Более эффективны плоские мешалки (рис. 46, *а* и *б*) или мешалки, изготовленные в форме *пропеллера* или *винта* (рис. 46, *в* и *г*).

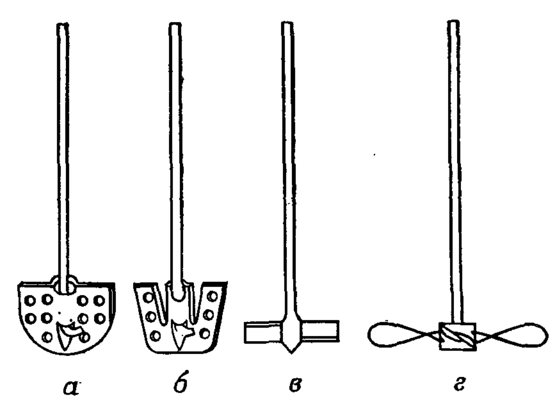


Рис. 46. Мешалки для широкогорлых сосудов.

В открытых сосудах, где положение мешалки не фиксируется горлом, выгоднее помещать мешалки эксцентрично по отношению к оси сосуда. Этим устраняется упомянутое выше вращение всего объема смеси.

Мешалки для узкогорлых сосудов подбирают такой формы и размера, чтобы они проходили через узкое горло и вместе с тем обладали достаточной эффективностью [10, 24]. Такие мешалки изготовляют из склепанных пластинок, которые при вращении распрямляются под действием центробежной силы (рис. 47). Следует иметь в виду, что стеклянные мешалки такого типа при больших оборотах могут легко сломаться и разбить сосуд.

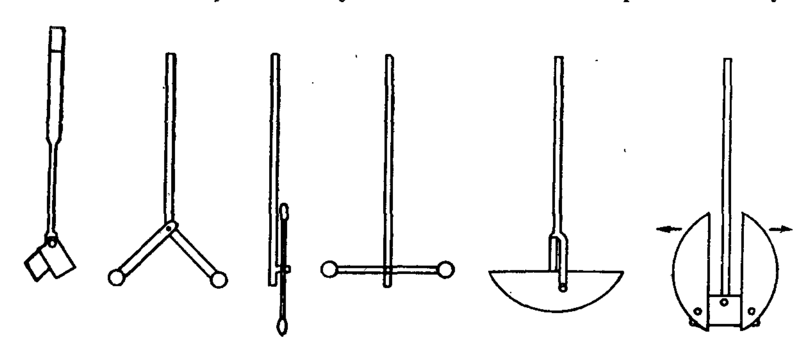


Рис. 47. Мешалки для узкогорлых сосудов.

Очень эффективны *центрифужные мешалки* [29, 30], которые настолько малы, что проходят и через узкие горла. Такие мешалки захватывают либо более тяжелые частицы со дна (рис. 48, *а*, *в* и *г*), либо легкие частицы из верхнего слоя жидкости (рис. 48, *б*) и разбрасывают их. Мешалки последнего типа можно употреблять для насыщения жидкости воздухом или для пропускания газов через жидкости (см., например, [19]). Применяют также мешалки, изготовленные из проволочных спиралей, которые

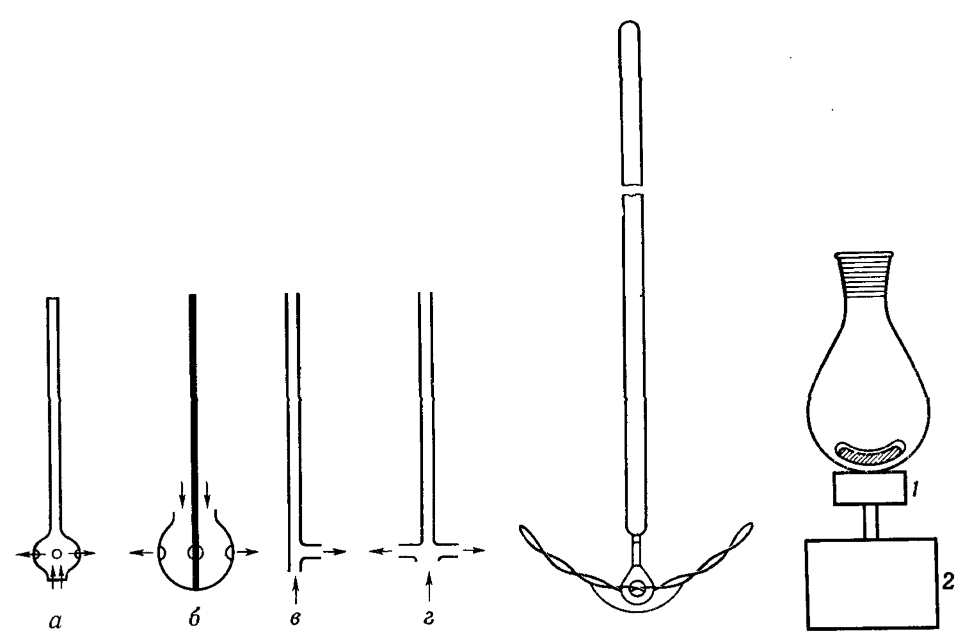


Рис. 48. Центрифужные мешалки.

Рис. 49. Мешалка Гершберга.

Рис. 50. Магнитная мешалка.
1—магнит; 2—мотор.

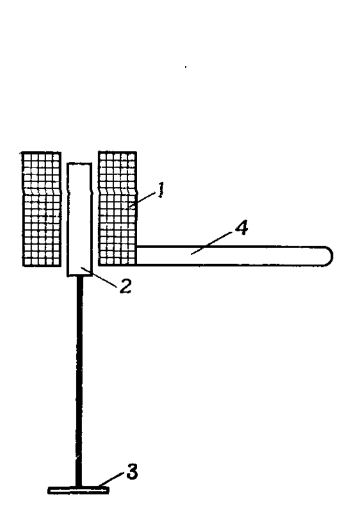


Рис. 51. Магнитная мешалка.
1 — катушка; 2 — сердечник; 3 — круг с отверстиями; 4—прерыватель тока.

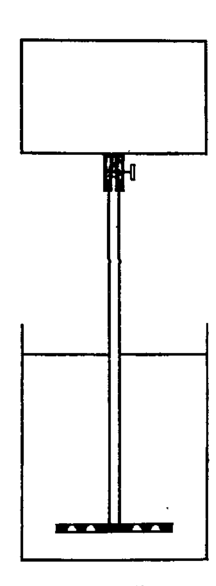


Рис. 52. Вибрационная мешалка.

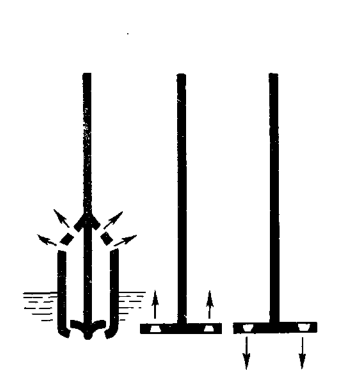


Рис. 53. Насадки к вибрационным мешалкам.

можно протолкнуть через горло колбы. В колбе они снова распрямляются. Примером такой мешалки служит *мешалка Гершберга* [5] (рис. 49).

Для перемешивания небольших объемов не очень вязких смесей удобны *магнитные мешалки* [23, 31].

В простейшем случае для изготовления магнитной мешалки используют кусок железной проволоки диаметром около 1 *мм*, изогнутый по форме дна сосуда (рис. 50). Выгоднее употреблять ферритовую проволоку, заплавленную в стекло. Однако такая заплавленная мешалка при высоких температурах может разрушиться под действием внутреннего давления. Мешалка приводится во вращение сильным постоянным магнитом, помещаемым под колбой. Магнит может находиться также сбоку сосуда, так что мешалка внутри сосуда остается вблизи поверхности жидкости. Такой вариант удобен в тех случаях, когда перемешивание необходимо для ускорения поглощения газов, например при гидрировании. Магнитная мешалка проходит через любое узкое горло, и используемая аппаратура не требует никакой специальной подготовки. Менее распространены магнитные мешалки, перемещающиеся по вертикальной оси [18]. Схема такой мешалки представлена на рис. 51. Прерывая ток в магнитной катушке, вызывают тем самым «подпрыгивание» мешалки. Такие мешалки пригодны и для перемешивания больших объемов жидкостей. Достоинством магнитных мешалок является то, что их можно помещать в закрытые аппараты, например в небольшие автоклавы [25] или в полностью заплавленные сосуды.

Магнитные мешалки иногда комбинируют с плоскими электрическими нагревателями. Применение последних ограничивается, однако, невысокой стабильностью постоянных магнитов при нагревании. В некоторых случаях при перемешивании магнитной мешалкой можно использовать бани из стекла или какого-либо другого немагнитного материала, обогреваемые внутренним нагревателем.

Магнитные мешалки употребляют также при экстракции жидкости жидкостью [7] и при полумикрогидрировании [21].

Для микропрепаративных целей были предложены специальные мешалки [9, 26].

Принципиально новым способом перемешивания является перемешивание при помощи так называемых *вибрационных мешалок* [14]. В этом случае металлическая мембрана приводится в движение переменным электромагнитным полем. Амплитуда колебаний мембраны в определенных пределах регулируется, и они передаются на вертикальный стержень, оканчивающийся специальной мешалкой и погружаемый внутрь колбы (рис. 52). В качестве мешалки служит стеклянная или, чаще, стальная пластинка с коническими отверстиями, обращенными в зависимости от требуемого направления перемешивания усеченным концом вверх или вниз (рис. 53).

Вибрационные мешалки чрезвычайно эффективны, особенно при употреблении перемешивающих пластинок большого диаметра. При действии такой мешалки две несмешивающиеся жидкости образуют тонкую эмульсию. Вибрационные мешалки можно с успехом использовать для получения натриевой пыли и для эффективного перемешивания содержимого делительных воронок. Особые насадки позволяют с помощью вибрационных мешалок проводить перемешивание жидкостей с газами.

2.3. Уплотнения

При многих реакциях, проводимых при перемешивании, необходимо предотвращать утечку из сосуда паров летучих жидкостей и проникнове-

ние в реакционный сосуд воздуха или водяных паров. Иногда необходимо поддерживать в сосуде повышенное или пониженное давление. Во всех этих случаях мешалку снабжают специальным уплотнением. Наиболее простой способ герметизации состоит в следующем: мешалку помещают в *длинную направляющую трубку* (рис. 54, *а*). Нижний конец трубки должен находиться ниже уровня жидкости (при этом следует учесть параболическое углубление жидкости, возникающее при перемешивании!), а верхний конец — выше уровня конденсации паров в обратном холодильнике. Поверхность реакционной смеси внутри направляющей трубки при этом остается незащищенной. Поэтому такой способ удобен лишь для

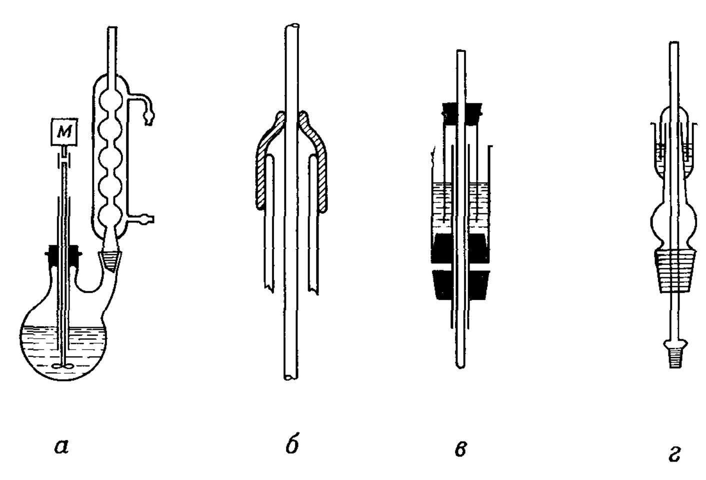


Рис. 54. Уплотнения для мешалок.

работы с высококипящими неядовитыми веществами при нормальном давлении.

Более совершенно уплотнение из *резиновой трубки*, надетой на направляющую трубку и смазанной в месте прохождения оси мешалки глицерином или силиконовой смазкой (рис. 54, *б*). Такое уплотнение предотвращает утечку паров и проникновение влаги и позволяет поддерживать в реакционном сосуде небольшой вакуум. Однако употребление резиновой трубки нерационально в тех случаях, когда она может подвергаться воздействию реакционной среды [12].

Наиболее совершенным способом герметизации является *уплотнение при помощи ртути* (или другой инертной жидкости), как показано на рис. 54, *в*, *г* (так называемый затвор). Чашка для жидкости может быть припаяна или закреплена посредством пробок. Такое уплотнение хорошо предотвращает просачивание паров из реакционного сосуда и проникновение в него воздуха и влаги. Это устройство можно применять и при незначительном повышенном или пониженном давлении. (В последнем случае эффективность уплотнения зависит от удельного веса уплотняющей жидкости и от высоты ее столба в затворе.)

Наиболее простое и чаще употребляемое устройство для уплотнения имеется в *мешалках типа КПГ* [17], изготовляемых заводами стекла в Иене (рис. 55). Направляющая трубка и сама ось этих мешалок выполнены с точностью до 0,01 *мм*. При использовании подходящих смазок (см. раздел «Смазки, замазки, клеи») такое устройство является эффективным уплотнением. Если употребление смазки нежелательно, то уплотне-

ния можно достигнуть за счет реакционной жидкости, конденсирующейся между направляющей трубкой и мешалкой. Уплотнения, применяемые в мешалках типа КПГ, позволяют работать и при несколько пониженном давлении. Еще более совершенны мешалки типа КПГ, уплотняющие поверхности которых пришлифованы, вследствие чего эффективность уплотнения значительно возрастает.

Уплотнения для вибрационных мешалок весьма просты, так как в данном случае отсутствуют вращающиеся части. Герметизация достигается надеванием на стержень мешалки резиновой мембраны, закрепленной в стеклянном колоколе (рис. 56). Для предотвращения действия растворителей употребляют устойчивые к ним сорта каучука, прежде всего силиконовый каучук. Для уплотнения мешалок используют также сферические шлифы [16].

При работе в вакууме [2, 27] и под давлением [15, 22] для мешалок используют специальные уплотнения. Уплотнения для высокого давления, применяемые в автоклавах, будут описаны в соответствующем разделе.

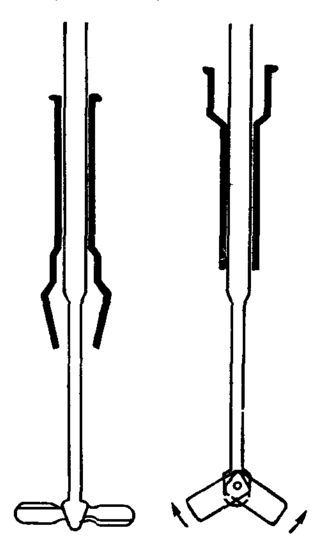


Рис. 55. Мешалка типа КПГ.

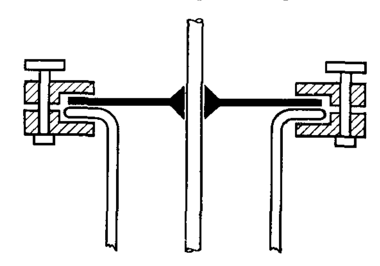


Рис. 56. Уплотнение для вибрационной мешалки.

2.4. Приводы для мешалок

В качестве приводов для мешалок чаще всего применяют *электромоторы*. Для небольших мешалок можно также использовать *водяные или воздушные турбинки*. Тепловоздушные двигатели в настоящее время почти не употребляют.

Электромоторы, применяемые для мешалок, должны давать небольшое число оборотов или должны иметь такое устройство, чтобы число оборотов в случае необходимости легко можно было снизить до определенного значения. Число оборотов мешалок для перемешивания в лабораторных приборах должно колебаться в интервале 50—1500 *об/мин*. Обороты регулируются в указанных пределах реостатами или при помощи ременной передачи.

Водяные турбинки по сравнению с электромоторами находят меньшее применение. Их действие регулируют непосредственно краном водопровода. Достоинствами водяных турбинок является то, что они не искрят, и если они изготовлены из стекла, то совершенно не подвержены коррозии. Водяные турбинки можно иногда приводить в движение сжатым воздухом.

Последний способ употребляют для привода мешалок, используемых при работе в микромасштабе [9].

Мешалки можно закреплять непосредственно на осях моторов (или соответственно турбинок) или приводить их в движение при помощи шкивов и ременной или веревочной передачи.

Наиболее простой способ соединения мешалок с двигателями — это закрепление их непосредственно на оси мотора при помощи резиновой трубки. Такое соединение достаточно эластично, вследствие чего небольшие неточности в сборке аппаратуры не имеют значения. Однако при этом мешалку необходимо поместить в направляющую трубку или какое-либо другое уплотняющее устройство. Поэтому указанный способ является наиболее подходящим для закрытой аппаратуры.

Для присоединения мешалок ось мотора можно также снабдить зажимным патроном, достаточно прочным для того, чтобы удержать мешалку.

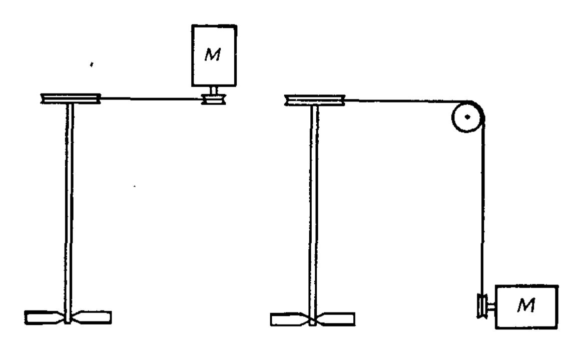


Рис. 57. Типы передач.

Этот способ закрепления мешалок применяют специально для открытых сосудов. Остроумным способом крепления является присоединение мешалок с помощью магнита.

Приведение мешалок во вращение посредством шкивов осуществляют одним из двух нижеприведенных способов. В первом случае вращение передается при помощи ремня (или тонкого шнура), причем на оси мотора закрепляют ведущий шкив передачи, а сам привод осуществляется одним из способов, показанных на рис. 57.

В некоторых лабораториях для привода мешалок, работающих в вытяжных шкафах, устанавливают трансмиссии, к которым отдельные мешалки присоединяются шкивами, снабженными на осях зажимными патронами.

Перед пуском мешалки следует провернуть ее рукой, чтобы убедиться, что она вращается свободно и не задевает стенок сосуда, термометра и других деталей прибора. Лапки, которыми закреплен прибор, должны быть плотно завернуты, чтобы во время работы отдельные части его не смещались. Если детали прибора все же начинают смещаться, то необходимо немедленно остановить мешалку, чтобы не разбить весь прибор.

При использовании электромоторов для перемешивания летучих взрывоопасных веществ следует добиваться полной герметичности реакционного сосуда или помещать электромотор в воздухонепроницаемый ящик.

Привод при помощи шкивов и ременной передачи позволяет поместить электромотор вне аппаратуры, вследствие чего он не мешает размещению холодильников, капельных воронок и других насадок.

3. ВСТРЯХИВАНИЕ

3.1. Сосуды для встряхивания

Встряхивание проводят в большинстве случаев при нормальной температуре, нормальном давлении и без прибавления во время процесса каких-либо других компонентов. Поэтому для встряхивания можно использовать *обычные реакционные сосуды или круглодонные колбы*. При горизонтальном встряхивании или при встряхивании покачиванием встряхиваемый сосуд рекомендуется закрывать во избежание выплескивания жидкости. При встряхивании содержимого сосуда путем вращения его следует закрывать плотно, для чего пробку прикрепляют проволокой. В случае выделения газа или разогревания нельзя плотно закрывать сосуд для

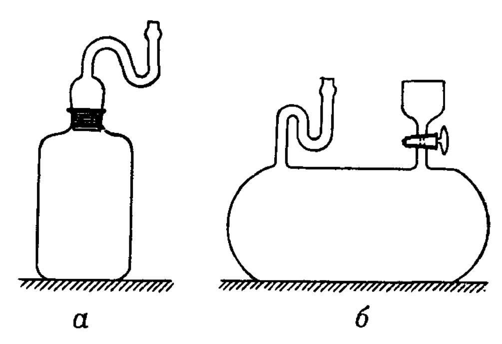


Рис. 58. Сосуды для встряхивания.

встряхивания и, следовательно, нельзя использовать встряхивание путем вращения. При работе с летучими растворителями сосуды для встряхивания следует наполнять на одну треть их объема.

Встряхивание часто используют для ускорения поглощения газов жидкостями, например при каталитическом гидрировании. Для этого были предложены специальные сосуды, так называемые утки (рис. 58, *б*). Вместо них можно использовать обычные колбы или склянки, снабженные специальными насадками для предотвращения выплескивания жидкости (рис. 58, *а*).

В некоторых случаях необходимо проводить встряхивание при повышенной температуре. При этом используемый для подогрева плоский нагреватель и обычную аппаратуру для встряхивания размещают на качалке, перемещающейся в горизонтальном направлении. Нагревание до невысоких температур (приблизительно до 120°) можно осуществить инфракрасной лампой.

3.2. Приборы для встряхивания

Наиболее простое устройство для встряхивания, изображенное на рис. 59, употребляют исключительно для каталитического гидрирования.

Эффективная качалка для малых количеств показана на рис. 60. Сосуд, помещенный на такую качалку, перемещается по вертикали и частично поворачивается, причем скорость встряхивания можно регулировать. В случае встряхивания тяжелых сосудов в противостоящих держателях рекомендуется закреплять сосуды примерно одинакового веса.

Наиболее универсальный тип лабораторной качалки, в которой встряхиваемый сосуд перемещается по горизонтали, изображен на рис. 61. На такой качалке можно разместить достаточно большой сосуд или небольшой автоклав для работы под высоким давлением. Встряхиваемый сосуд можно

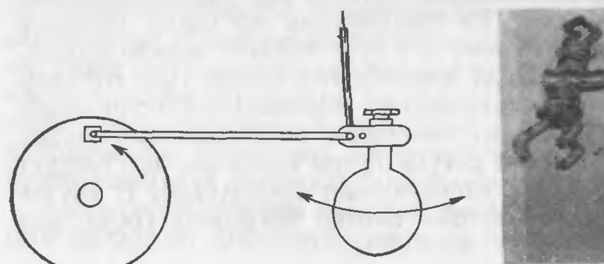


Рис. 59. Качающееся устройство для встряхивания.

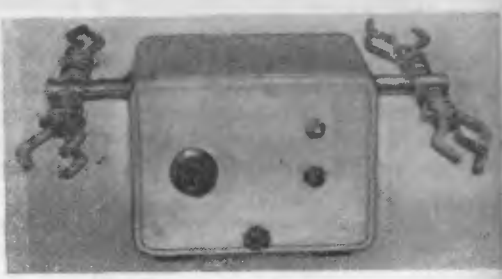


Рис. 60. Лабораторный аппарат для встряхивания.

снабдить плоским нагревателем. В некоторых приборах такого типа имеются прочно закрепленные вертикальные стержни, к которым можно прикреплять небольшие приборы. Приборы, в которых вращение закрепленных



Рис. 61. Лабораторная качалка.

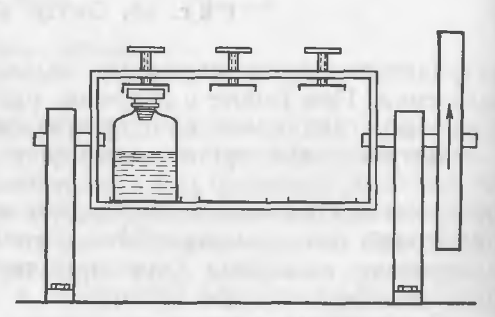


Рис. 62. Вращающееся устройство для встряхивания.

сосудов происходит вокруг горизонтальной оси (рис. 62), находят ограниченное применение. Такие устройства употребляют обычно для встряхивания больших реакционных сосудов, которые должны быть надежно закупорены. Встряхивание на таком приборе не должно сопровождаться изменением температуры и объема смеси.

Предложены также качалки, совершающие сложное движение [3], и качалки, используемые при упаривании в вакууме [28]. Качалки для делительных воронок описаны Френсисом [4].

Для небольших автоклавов, рассчитанных на высокое давление, кроме приведенных выше способов встряхивания, используют опрокидывание вокруг горизонтальной оси. В этом случае нагревающий элемент разме-

щают в нижней части автоклава. Этот способ эффективен, когда поддерживаются оптимальный угол наклона автоклава и оптимальная частота циклов [6].

ЛИТЕРАТУРА

Обзорные работы

1. Weissberger A. (ed.), Technique of Organic Chemistry, vol. III, 2 ed., p. 235, Interscience Publ. Inc., New York, 1957.

Оригинальные работы

2. Bertram S. H., Chem. Weekbl., **34**, 287 (1937); Chem. Abstr., **31**, 7704 (1937).
3. D'Ath P., Smart E., Chem. & Ind. (London), **1954**, 1253.
4. Francis A. C., Analyst, **82**, 293 (1957).
5. Hershberg E. B., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 8, 313 (1936); Organic Syntheses, **17**, 31 (1937).
6. Hoffman A. N., Montgomery J. B., Moore J. K., Ind. Eng. Chem., **40**, 1708 (1948).
7. Kaye I. A., Burlant W. J., Chem. Anal., **41**, 95 (1952).
8. Keller E., Chem. Fabrik, **1932**, 429.
9. Lagerstedt S., Experientia, **12**, 194 (1956).
10. Ludwig J. H., Blathford J. K., J. Chem. Educ., **34**, 616 (1957).
11. Morton A. A., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **11**, 170 (1939).
12. Morton A. A., Darling B., Davidson J., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **14**, 734 (1942).
13. Morton A. A., Knott D. M., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **13**, 649 (1941).
14. Müller H., швейц. пат. 289372 (1953); 279280 (1952).
15. Nester R. G., Ref. Sci. Instr., **27**, 1080 (1956).
16. Patton J. T., J. Chem. Educ., **28**, 207 (1951).
17. Prausnitz P. H., Öster. Chem.-Ztg., **39**, 114 (1936); Chem. Fabrik, **11**, 221 (1938).
18. Raley Ch. F., Mosker W. A., Anal. Chem., **22**, 960 (1950).
19. Rudbach W., Chem.-Ztg., **68**, 552 (1934).
20. Řičica J., Grünwald H., Chem. listy, **48**, 1250 (1954).
21. Savacool R. V., Ullyot G. E., Anal. Chem., **24**, 714 (1952).
22. Shellman V. R., Magerlein B. J., Anal. Chem., **28**, 1359 (1956).
23. Sicard A., Goux D., Bull. soc. chim. France, **1954**, 537.
24. Schultze H., Ber., **29**, 2883 (1896).
25. Sorvall I., Instruments, **21**, 433 (1948).
26. Stock J. T., Fill M. A., Microchim. Acta, **1953**, 89.
27. Tolbert B. M., Dauben W. G., Reid J. C., Anal. Chem., **21**, 1014 (1949).
28. Watts P. R., Vacuum, **4**, 58 (1954).
29. Witt O. N., Ber., **26**, 1695 (1893).
30. Witt O. N., Chem. Ind., **22**, 509 (1899).
31. Wollermann L. A., Tischer R. G., Anal. Chem., **25**, 1942 (1953).

ГЛАВА **IV**

Источники энергии, охлаждение и нагревание

М. ГУДЛИЦКИЙ,
И. ЭРНЕСТ,
М. ПРОТИВА

1. ГАЗ

Из трех основных лабораторных источников тепла — газа, пара, электричества — наиболее широкое применение находит отопительный газ. Хотя нагрев газом все в большей степени вытесняется более безопасным нагревом при помощи электричества или пара, отопительный газ остается незаменимым при некоторых операциях, например при термической обработке стекла и металлов. Бесспорное преимущество нагрева отопительным газом по сравнению с электронагревом состоит в возможности быстрого использования тепла. Газом, как правило, нагревают предмет непосредственно, в то время как электричеством в большинстве случаев нагревают отопительный элемент, который имеет иногда значительную теплоемкость, что замедляет действие нагрева.

Нагрев газом требует в общем большей осторожности, чем нагрев электричеством. Необходимо следить за тем, чтобы отопительный газ не проникал в помещение, так как вследствие своей ядовитости и воспламеняемости он может послужить причиной отравления и взрыва. Другой недостаток нагрева при помощи отопительного газа состоит в том, что приходится работать с открытым пламенем, что делает невозможным использование газа в некоторых случаях.

1.1. Виды отопительных газов

Наиболее старым и широко распространенным видом отопительного газа является *светильный газ*. В тех странах, где имеются источники природного газа, светильный газ заменяется более дешевым и имеющим бо́льшую теплотворную способность *природным газом*, который состоит в основном из метана. На производстве лаборатории имеют подвод *коксового*, *водяного* или *генераторного газов*. При отсутствии газопровода в качестве отопительного газа можно использовать *смесь газовых нефтяных фракций* (пропан, бутан). Эти газы нагнетают в баллоны, где они сжижаются; в таком виде они удобны для перевозки. Для указанных газов требуются, однако, горелки специальной конструкции.

Применение *водорода* и *ацетилена* в качестве отопительных газов в обычных лабораториях не практикуется. Представление о приблизительном составе газов, их теплотворной способности и температуре пламени дает табл. 6.

Таблица 6

Теплотворная способность и температура пламени различных газов

Газ	Теплотворная способность, *ккал/м³*	Температура пламени, °С		Состав, %				
		в воздухе	в кислороде	H_2	CO	CH_4	C_2H_6	N_2
Газ крекинга	*15 000—20 000*							
Природный	7 000— 9 000	1800—1950	2930			30—70	70—30	
Светильный	4 200— 5 000	1920	2730	48—57	7—20	16—30		2—5
Коксовый	3 800— 4 200	2000—2100		52—57	6—8	24—27		8—12
Водяной	2 300— 2 900	2230		46—50	36—40			4—7
Генераторный	1 100— 1 500	1560—1820		10—12	26—30			52—56
H_2	2 570	2045	2660					
CO	3 020	2100	2935					
CH_4	8 550	1875	2065					
C_2H_6	15 370	1895						
C_3H_8	22 350	1925						
C_4H_{10}	29 510							
C_2H_2	13 600	2325	3135					

1.2. Температура пламени

Температура пламени зависит от состава отопительного газа и полноты его сгорания. У одного и того же газа температуру пламени можно регулировать подачей кислорода. Температура светящегося пламени, возникающего при свободном горении газа в воздухе, относительно низка. Пламя

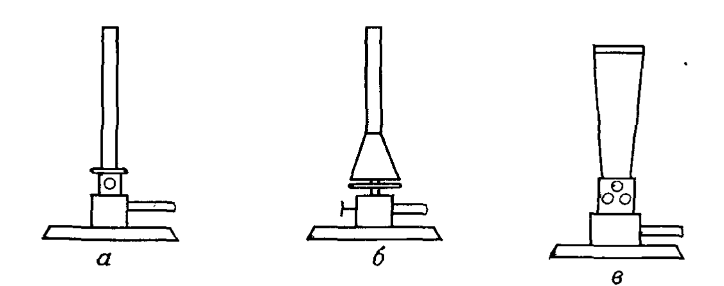


Рис. 63. Горелки.
а — горелка Бунзена; *б* — горелка Теклю; *в* — горелка Мекера.

горелки, которая сама всасывает необходимое количество воздуха (*горелки Бунзена, Теклю, Мекера*) (рис. 63), имеет более высокую температуру; еще более высокая температура достигается при введении в центр пламени воздуха под давлением (стеклодувная горелка). Если и эта температура недостаточна, то к сжатому воздуху добавляют кислород или же подают в горелку чистый кислород.

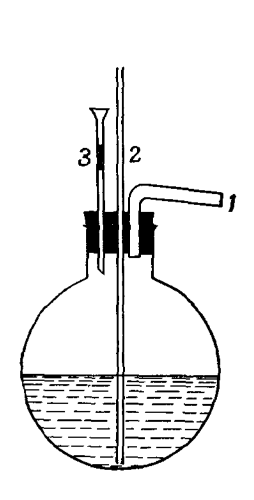
2. ПАР

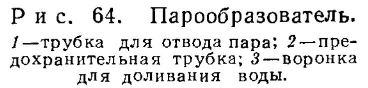
Нагревание *водяным паром* имеет ряд преимуществ перед нагреванием при помощи газа и электричества. Оно безопасно (ни одно органическое вещество, за исключением сероуглерода, не воспламеняется при контакте с нагретым паропроводом), эффективно (теплота конденсации водяного пара очень высока) и осуществляется быстро (переход тепла от пара к нагреваемому предмету происходит непосредственно). Поэтому в каждой современной лаборатории должна быть подводка отопительного пара. Нагревание паром ограничено невысокими температурами. Насыщенный водяной пар давления 2 *ат* имеет температуру 120°, пар давления 10 *ат* — 180°. Нагрев паром до температур выше 120° в лабораториях не практикуется.

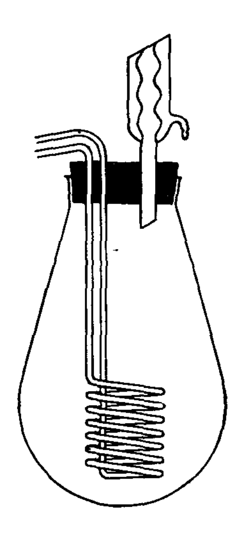
При нагревании паром его либо подают непосредственно в нагреваемую жидкость (прямой нагрев), либо нагревают паром отопительный элемент, который передает теплоту окружающему пространству (косвенный нагрев).

2.1. Источники пара

Если в лаборатории отсутствует паропровод, то пар получают в лабораторной посуде. Для этого воду кипятят в колбе, снабженной пароотводом и предохранительной трубкой длиной 0,5—1 *м* на случай, если пароотвод засорится. Если же в парообразователе возникает разрежение, то в него




Рис. 64. Парообразователь.
1—трубка для отвода пара; *2*—предохранительная трубка; *3*—воронка для доливания воды.


Рис. 65. Нагревательная паровая спираль.

через предохранительную трубку засасывается воздух, чем предотвращается затягивание перегоняемой смеси в парообразователь. Иногда полезно снабдить колбу также закрывающимся подводом воды, который позволяет доливать воду в процессе образования пара (рис. 64). Более подходящими парообразователями, чем стеклянные колбы, являются металлические сосуды,

особенно медные, так как они обладают большей теплопроводностью и безопасны при случайном испарении воды. Для того чтобы можно было следить за уровнем воды внутри сосуда, некоторые металлические парообразователи имеют водомерное стекло (см. гл. XI, рис. 281, б, стр. 286).

2.2. Насыщенный пар

Прямой нагрев насыщенным паром применяют для нагревания воды или водных растворов и для перегонки с водяным паром. Пар, подаваемый в жидкость, конденсируется и отдает ей свое тепло. При этом, конечно, жидкость разбавляется водой. Если это нежелательно, например при упаривании растворов или при нагревании сухих органических веществ, то приходится осуществлять косвенный нагрев паром. Очевидно, что этот способ менее эффективен, чем прямой нагрев, так как его эффективность снижена двойной передачей тепла — от пара к металлу и от металла к жидкости. В качестве нагревательных элементов, как правило, используют трубчатые спирали, змеевики, чаще всего медные, алюминиевые или железные, реже стеклянные (рис. 65). Преимущество нагревания жидкостей при помощи паровых змеевиков заключается в том, что нагрев происходит с малым температурным градиентом, благодаря чему органические жидкости на поверхности нагревателя не разлагаются, как при нагревании газом или электричеством. Кроме того, косвенный нагрев насыщенным водяным паром совершенно безопасен и применим даже в случае легко воспламеняющихся жидкостей.

2.3. Перегретый пар

Более эффективным, чем насыщенный пар, поступающий из паропровода или из парообразователя, является *перегретый пар*. При превращении в воду он отдает не только теплоту конденсации, но и теплоту, необходимую для охлаждения от температуры перегрева до 100°. Если перегреть насыщенный водяной пар до 600°, то при его конденсации выделится в 2 раза больше тепла, чем при конденсации насыщенного пара. Перегретый пар используют для перегонки труднолетучих веществ с водяным паром. Некоторые соединения, которые имеют слишком малую упругость паров при температуре конденсации водяного пара, легко удается перегнать с достаточно перегретым водяным паром (гликоли, глицерин).

2.4. Пароперегреватели

Простой способ получения перегретого пара состоит в нагревании колбы, из которой ведут перегонку с водяным паром, до температуры выше 100°. Однако этот способ неудобен тем, что при этом органическое вещество часто начинает разлагаться.

Простейший *пароперегреватель* представляет собой металлическую трубку, нагреваемую горелками. Более экономичное устройство пароперегревателя показано на рис. 66, *а*. Здесь подводящая трубка свернута в спираль, спираль может быть окружена асбестом для уменьшения тепловых потерь (рис. 66, *б*). На рис. 67 изображен удобный перегреватель пара, состоящий из стеклянной спирали или трубки, снабженной эле-

ктрической нагревательной спиралью. Перегреватель должен быть изготовлен из термостойкого стекла; спираль не следует накаливать до тех пор, пока через трубку не будет пущен пар.

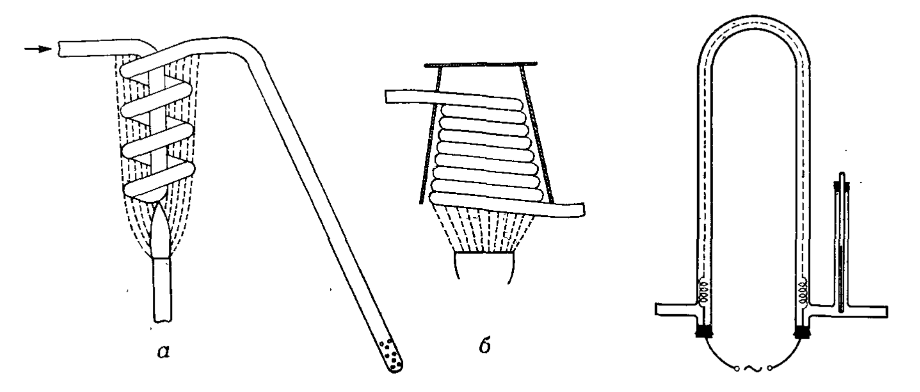


Рис. 66. Медные пароперегреватели.

Рис. 67. Стеклянный пароперегреватель с электрическим нагревом.

Если необходимо измерить температуру перегретого пара, то между перегревателем и перегонной колбой помещают термометр (рис. 67).

3. ЭЛЕКТРИЧЕСТВО

Электричество используют в современной лаборатории для весьма разнообразных целей, и область его применения постоянно расширяется. Электрическую энергию преобразуют в тепловую (нагревание), световую (освещение), механическую (работа моторов) и химическую (электролиз) энергии. В первых трех случаях работают с переменным электрическим током, а в последнем — с постоянным.

Напряжение в электрической сети составляет 120 или 220 *в* и может колебаться около этих величин в пределах 40 *в*. Для привода более мощных моторов применяют трехфазный ток с напряжением между землей и фазой 220 *в*, а между двумя фазами 380 *в*.

Источниками постоянного тока служат *электрические элементы*, *аккумуляторы* или *выпрямители тока*. Сухие элементы (батареи) неудобны из-за малой емкости. Чаще работают с аккумуляторами. Аккумулятор с электродами Pb/PbO_2 и серной кислотой дает напряжение 2 *в* (емкость 5—100 *а-час*). Элемент Эдисона $Fe/Ni(NaOH)$ дает ток напряжения 1,2 *в* (емкость 5—200 *а-час*). Для большей эффективности аккумуляторы соединяют в батареи либо последовательно (суммируется напряжение на крайних зажимах), либо параллельно (суммируется емкость). Для получения большей емкости более пригодны электрические выпрямители, которые выпрямляют переменный ток, отбираемый из сети. *Ртутные выпрямители* в настоящее время вытесняются *селеновыми и ламповыми выпрямителями*. Германиевые и кремниевые выпрямители устойчивы к повышенной температуре (выдерживают до 120°). Постоянный ток можно получать также от *выпрямительного агрегата* — электродвигателя переменного тока, соединенного с динамомашиной, с зажимов которой отбирают постоянный ток.

3.1. Электрический нагрев

Непосредственный нагрев электрическим током используется при высокочастотной сушке твердых веществ (см. гл. XXI «Осушение», стр. 586).

Как правило, электрическим током накаливают элемент, от которого получают тепловую энергию. В качестве такового для нагревания сред, плохо проводящих электрический ток, газов, негорючих жидкостей и чистой воды можно использовать *обычную спираль из проволоки высокого сопротивления (высокоомной проволоки)*. Преимущество такого способа нагревания заключается в незначительной теплоемкости нагревательной спирали. Другие электрические источники тепла — *спиральные кипятильники, электроплитки, погружаемые нагреватели* — имеют большую теплоемкость, а их нагревание и охлаждение требует определенного времени. Поэтому они неприменимы там, где необходимо осуществить быстрое нагревание. Однако они безопаснее нагревательной спирали и поэтому широко распространены.

Для нагревания деталей аппаратуры наиболее удобны *нагревательные рубашки*, изготовленные из нагревательных спиралей с оболочкой из стеклоткани, изолированных слоем стеклянной ваты. Они изготавливаются самых разнообразных видов и их можно использовать для нагрева колб, воронок, колонок и т. д. (см. раздел «Нагревание», стр. 100). Температуру нагревания регулируют *реостатом* или, лучше, *лабораторным автотрансформатором*.

Удобный способ нагревания колб и колонок основан на использовании *сопротивления полупроводникового слоя*. Поверхность нагреваемого сосуда покрывают тонким слоем соответствующего полупроводника, например окисью сурьмы. К полупроводниковому слою в двух местах припаивают подводящие контакты, к которым подводят электрический ток либо из сети, либо через лабораторный автотрансформатор. Этот способ нагрева стеклянных сосудов очень эффективен и занимает мало времени. Нагревание 1 *л* воды до кипения требует всего нескольких минут. Однако проблема вполне надежного присоединения подводящих электропроводов еще не решена.

Электричество широко используют также для нагревания *лабораторных печей*. В органической лаборатории встречаются в основном два вида печей: *муфельные и трубчатые*. В *муфельных печах*, которые предназначаются для температур до 1000°, проводят чаще всего операции, относящиеся к неорганической химии, как, например, прокаливание гидратированных солей с целью получения безводных осушителей (хлористый кальций, поташ, сульфат натрия, сульфат магния, сульфат меди), обжиг носителей катализаторов, активирование окиси алюминия и силикагеля для хроматографии и т. д. Для температур до 400° муфельную печь можно заменить хорошо изолированной электрической нагревательной трубкой.

Трубчатые печи представляют собой цилиндрические тела из керамического материала, нагреваемые при помощи высокоомной проволоки. В центральное отверстие помещают реакционную трубку (в которой проводят химическую реакцию) таким образом, чтобы она прилегала возможно плотнее к стенкам печи. Температуру печи регулируют при помощи реостата или лабораторного автотрансформатора, от которого подают на зажимы печи напряжение, необходимое для достижения требуемой температуры. Хорошо зарекомендовали себя электрические печи для сжигания, используемые в элементарном анализе (максимальная температура нагревания 1000°).

Для того чтобы изготовить трубчатую электрическую печь (рис. 68), трубку из кварца или тугоплавкого стекла обматывают тонким слоем асбе-

стовой бумаги, которую разрыхляют, смочив водой или, лучше, жидким стеклом. На асбестовый чехол наматывают высокоомную проволоку или металлическую полоску с большим сопротивлением так, чтобы отдельные витки были удалены друг от друга не менее чем на ширину проволоки или полоски. Концы проволоки закрепляют металлическими зажимами, которые служат одновременно для подвода тока. Поверх обмотки трубку покрывают слоем мокрого асбеста, кашицей из жидкого стекла и талька или из

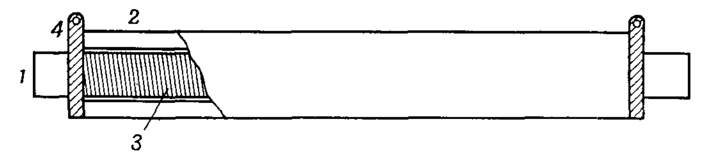


Рис. 68. Электрическая трубчатая печь.
1 — трубка; 2 — изоляционный слой; 3 — нагревательная проволока; 4 — зажимы.

другого термостойкого изоляционного материала и, наконец, обматывают ее еще одним слоем асбестовой бумаги, смоченной жидким стеклом. Изготовленную таким образом печь подсушивают сначала при комнатной температуре, затем при медленном нагревании в сушильном шкафу и, наконец, прокаливают, постепенно увеличивая температуру.

Если необходимо иметь прозрачную печь, то вдоль кварцевой или стеклянной трубки накладывают две или три продольные полоски асбестового шнура или асбестовой бумаги для того, чтобы высокоомная

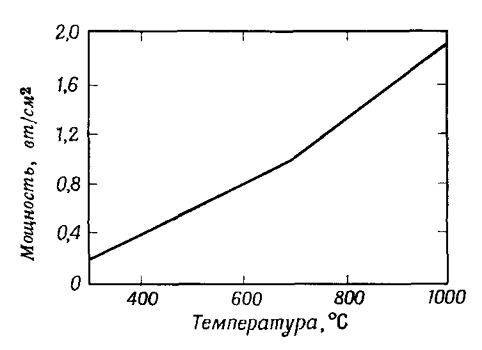


Рис. 69. График для вычисления мощности электрической печи по температуре печи.

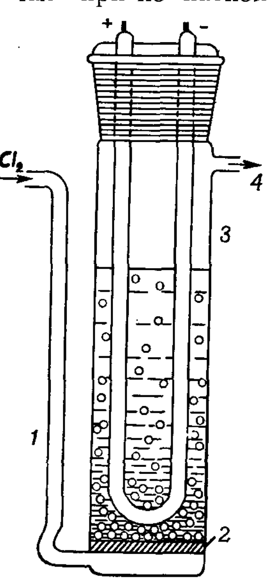


Рис. 70. Прибор для фотохимического хлорирования.
1 — трубка для подвода хлора; 2 — дно из пористого стекла; 3 — лампа из кварцевого стекла; 4 — трубка для отвода газов.

проволока не скользила по стеклянной поверхности. Эти полоски приклеивают жидким стеклом, а на трубку наматывают высокоомную проволоку или полоску, которую закрепляют зажимами. Для того чтобы добиться тепловой и электрической изоляции, изготовленную таким способом трубчатую печь помещают в стеклянную трубку большего сечения. Очевидно, что эту печь нельзя нагревать до такой высокой температуры, как печи, изолированные слоем асбеста и талька. Однако описанный способ часто используют для изготовления обогреваемых колонок, нагревательные рубашки которых должны быть нагреты до температуры не выше 300°.

Очень важной проблемой при конструировании электрических печей является расчет обмотки. При расчетах исходят из максимальной температуры, которая должна быть достигнута в печи. При помощи таблиц или по графику, представленному на рис. 69, находят соответствующую этой температуре мощность тока, выраженную в ваттах на единицу поверхности (печи). Исходя из этих данных и известного напряжения тока, вычисляют по закону Ома необходимое сопротивление обмотки. Если разделить общее сопротивление на удельное сопротивление высокоомной проволоки, то получают длину обмотки. При этом, однако, следует также учитывать максимальную поверхностную нагрузку проволоки с большим сопротивлением, которая приводится в таблицах и выражается в ваттах на 1 *см*^{2} поверхности проволоки. Хотя расчет мощности печи относительно прост, он требует ряда точных данных, специфических для материала, используемого для обмотки. Такие данные приводятся в специальных таблицах или графиках [11].

3.2. Освещение

Источники света иногда используются для слабого нагревания. О применении обычных и инфракрасных ламп в качестве источников тепла см. раздел «Нагревание» (стр. 99).

Освещение реакционных смесей может оказать значительное влияние на протекание реакции. Для большинства реакций, которые ускоряются светом (например, фотоокисление, галогенирование), наиболее эффективны ультрафиолетовые лучи. Поэтому *ультрафиолетовая лампа* является важной деталью лабораторного оборудования. Эффективные источники ультрафиолетового света, основой которых служит *ртутная дуговая лампа*, в настоящее время заменяют менее интенсивными, но и меньшими по размерам *ртутными разрядными трубками*; излучаемый ими свет используют либо во всем интервале длин волн, либо отфильтровывают от него видимые лучи.

Количество ультрафиолетового света в обычных мощных лампах слишком незначительно для того, чтобы оказывать химическое действие. При облучении ультрафиолетовым светом необходимо, чтобы аппаратура была изготовлена из кварцевого или хотя бы фосфатного стекла, так как обычное стекло задерживает почти все ультрафиолетовые лучи. Ввиду того что аппаратура из таких сортов стекла малодоступна, ртутным разрядным трубкам часто придают форму, позволяющую поместить их внутрь прибора. Такая разрядная лампа, погружаемая непосредственно в реакционную смесь, показана на рис. 70, на котором изображен прибор для фотохимического хлорирования [26].

3.3. Электромоторы

Электрические моторы являются незаменимой частью оборудования современной лаборатории. Трехфазные моторы на 380 *в* входят в различные лабораторные агрегаты — компрессоры, насосы, устройства для встряхивания и т. д. Направление вращения трехфазного мотора задается порядком соединения отдельных фаз на зажимах мотора: изменяя порядок соединения фаз, можно изменить направление вращения. Это обстоятельство следует иметь в виду при монтаже моторов в агрегаты с предписанным направлением вращения, как, например, в вакуумные насосы и т. д.

Очень широко используют в лабораториях небольшие электромоторы для перемешивания. Для этой цели наиболее пригодны однофазные моторы переменного тока мощности от 15 до 150 *вт*. У асинхронных моторов с кол-

лектором число оборотов можно регулировать либо при помощи реостата, который иногда вмонтирован прямо в корпус мотора, либо подавая на мотор соответствующее напряжение от лабораторного автотрансформатора. Этим способом число оборотов можно регулировать непрерывно от нуля до скорости, указанной в паспорте мотора. У моторов с закороченным якорем, число оборотов которых невозможно регулировать описанным способом, для изменения числа оборотов можно использовать систему передач. Некоторые моторы имеют специальную коробку передач, и число их оборотов можно ступенчато изменять, включая различные передачи. Такие

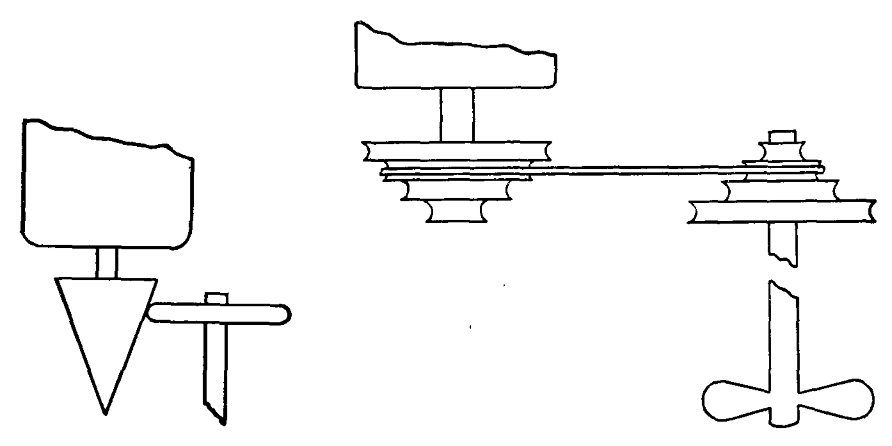


Рис. 71. Моторчик для мешалки с конической передачей.

Рис. 72. Мешалка с ременной передачей.

моторы, которыми снабжены, например, электродрели, можно после небольших переделок с успехом использовать в качестве моторчиков для мешалок. Обычно они имеют еще и простое устройство для изменения направления вращения.

Очень простой способ непрерывного регулирования числа оборотов основан на использовании резинового конуса (рис. 71), который вращает резиновый диск, соединенный с мешалкой. Вертикальным перемещением конуса можно непрерывно менять число оборотов мешалки.

Очень часто для изменения числа оборотов применяют ременные или веревочные передачи. На вал мотора надевают шкив или твердую резиновую пробку, в которой протачивают достаточно глубокую бороздку следующим способом: к вращающейся пробке прижимают напильник или рашпиль, пока не образуется желобок необходимой глубины. Ось мешалки снабжают шкивом большего диаметра, чем шкив, закрепленный на оси моторчика. Оба шкива соединяют, как показано на рис. 72, ремнем или шнурком. Число оборотов мешалки (m) в этом случае равно числу оборотов мотора (n), умноженному на отношение диаметра (d) шкива, закрепленного на моторчике, к диаметру шкива, соединенного с мешалкой (d'):

$$m = n\frac{d}{d'}.$$

Если необходимо изменять число оборотов мешалки в широком интервале и относительно быстро, например в ходе опыта, удобно пользоваться прибором для перемешивания, в который вмонтированы моторчики с набором шкивов разных диаметров и мешалки с необходимыми приводами (рис. 72).

С точки зрения безопасности работы очень важно помнить, что моторчики с коллекторами часто искрят в тех местах, где щетки касаются коллектора. По этой причине такими моторчиками не следует пользоваться в тех случаях, когда может возникнуть высокая концентрация паров горючих веществ.

3.4. Электролиз

При электролизе химические процессы осуществляют, пропуская электрический ток через жидкий проводник. При этом происходят окислительно-восстановительные процессы, которые иногда сопровождаются сложными вторичными реакциями, особенно при электролизе органических веществ. В лаборатории электролиз применяется *для аналитического определения некоторых металлов, для получения и очистки металлов, для нанесения электролитических покрытий, для восстановления и окисления органических веществ и при синтезе Кольбе*. Ниже подробнее рассмотрены последние два вида электролиза.

Электролиз органических соединений проводят в электролизерах, в которых катод и анод отделены друг от друга диафрагмой из пористой керамической массы. Так как органические вещества плохо проводят электрический ток, в качестве электролитов используют растворы органических веществ в серной или соляной кислотах, в щелочах или в растворах сильно диссоциированных солей (хлоридов щелочных металлов).

Большое влияние на протекание электролиза оказывают *величина и характер электродов*. Величина электродов, расстояние между ними, электропроводность электролита и электрическое напряжение определяют силу протекающего электрического тока и, таким образом, производительность электролизера. Отношение силы проходящего тока к величине электродов, т. е. плотность тока, влияет на интенсивность химических процессов на электродах. Плотность тока выражают в амперах на единицу площади (*см*^{2} или *дм*^{2}). Электродам придают определенную форму, чаще всего форму цилиндрических оболочек. При большой плотности тока в качестве электродов используют решетки или сетки. Электродом может служить и сам реакционный сосуд, если он изготовлен из подходящего металла.

Электролитическое восстановление протекает по-разному на электродах из металлов с низким перенапряжением (платина, никель, железо) и на электродах с высоким перенапряжением (свинец, цинк, ртуть, кадмий). При электролитическом восстановлении органических веществ в большинстве случаев работают с катодами из свинца. В качестве анодов применяют элементы, не корродирующие в сильно окислительной среде, образующейся около анода. Чаще всего используют платину, углерод (графит, ретортный уголь) и свинец. При синтезах Кольбе работают с платиновым анодом, имеющим форму сетки.

Сила тока, проходящего через электролизер, определяется произведением напряжения, подаваемого на электроды, и электропроводности электролита. Количество электричества измеряют *кулометром*, принцип действия которого основан на измерении объема водорода, выделившегося при электролизе подкисленной воды. Удобен кулометр, в котором количество электричества определяется по количеству ртути, выделившейся при электролизе иодмеркурата калия.

Теоретический расход тока вычисляют на основании *закона Фарадея*, умножая число электрохимических грамм-эквивалентов вещества на число Фарадея (96 500 *кулонов*, или 26,8 *а-час*). Отношение теоретического рас-

хода тока к измеренному расходу называется выходом реакции по току. Как правило, при электролизе органических соединений в лаборатории исходят из выхода по току, равного 50%, и работают с количеством электрического тока, в 2 раза превышающем теоретически рассчитанное.

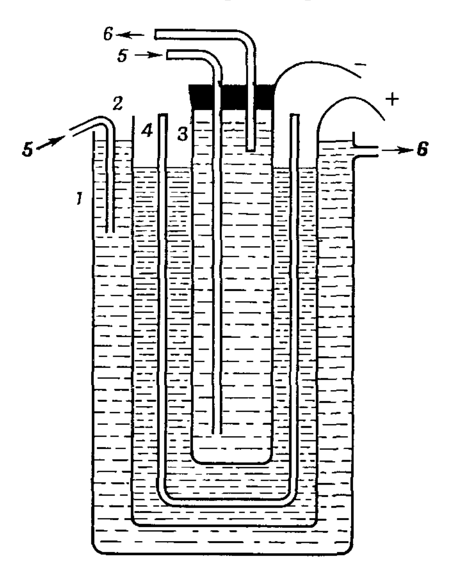


Рис. 73. Электролизер для электролитического восстановления.

1 — сосуд для охлаждения; *2* — катод (сосуд, в котором проводится электролиз); *3* — анод, охлаждаемый водой; *4* — диафрагма; *5* — подвод воды для охлаждения; *6* — отвод охлаждающей воды.

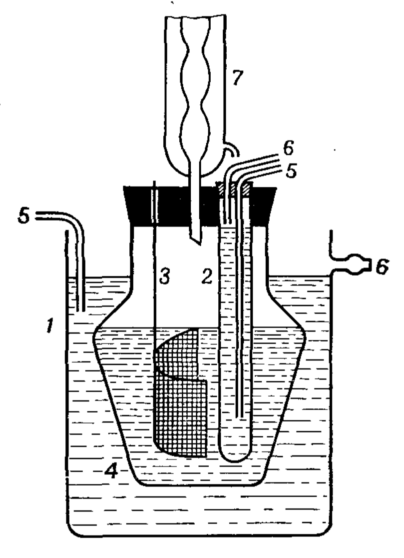


Рис. 74. Электролизер для проведения синтеза Кольбе.

1 — сосуд для охлаждения; *2* — катод, охлаждаемый водой; *3* — анод в форме сетки; *4* — сосуд, в котором проводится электролиз; *5* — подвод воды для охлаждения; *6* — отвод охлаждающей воды; *7* — обратный холодильник.

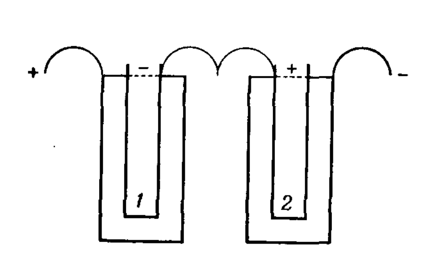


Рис. 75. Включение электролизера при активировании электродов.

1 и *2* — электроды электролизера.

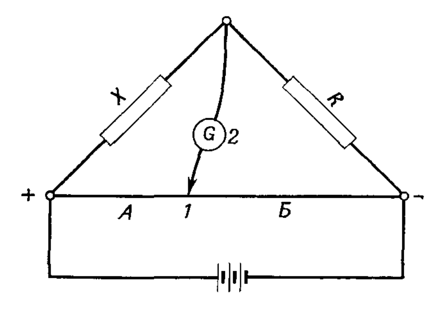


Рис. 76. Мост Уитстона.

1 — передвижной контакт; *2* — гальванометр; *А* и *Б* — части реохорда; *R* — известное сопротивление; *X* — неизвестное сопротивлеиие.

В процессе электролиза выделяется значительное количество тепла, которое отводят, охлаждая электролизер с внешней стороны или изнутри. Очень удобная конструкция электролизера показана на рис. 73.

Если при электролизе в электролизере образуются летучие соединения, то иногда приходится проводить процесс в закрытом сосуде с обратным холодильником. Электролизер такого типа изображен на рис. 74.

При работе со свинцовыми электродами полезно активировать электроды непосредственно перед электролизом. Для этого в двух одинаковых электролизерах типа, показанного на рис. 73, соединяют оба внутренних электрода, а к внешним электродам присоединяют источник тока (рис. 75). При прохождении тока электроды, являющиеся анодами (*1* и *2*), покрываются слоем окиси свинца. Один из них используют в качестве катода, а другой — как анод в электролизере, где будет проводиться электролиз.

3.5. Электрические измерительные приборы

Вольтметр и *милливольтметр* служат для измерения напряжения, т. е. разности электрических потенциалов между двумя точками проводника. Вольтметр поэтому включают в цепь параллельно.

Амперметр и *миллиамперметр* предназначены для измерения силы тока в цепи, поэтому их включают в цепь последовательно.

Омметром измеряется электропроводность (электрическое сопротивление) проводника.

Мост Уитстона представляет собой устройство, позволяющее измерить неизвестное сопротивление X при помощи известного сопротивления R и высокоомной проволоки с передвижным контактом (см. схему, изображенную на рис. 76).

Передвижной контакт *1*, соединенный с гальванометром *2*, передвигается по реохорду до тех пор, пока через прибор не перестанет идти ток. В этом положении неизвестное сопротивление X относится к известному

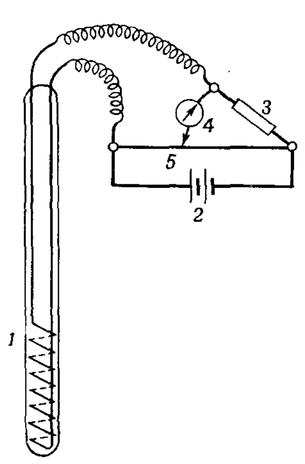


Рис. 77. Термометр сопротивления.

1 — термопара; *2* — источник тока; *3* — известное сопротивление: *4* — гальванометр; *5* — передвижной контакт.

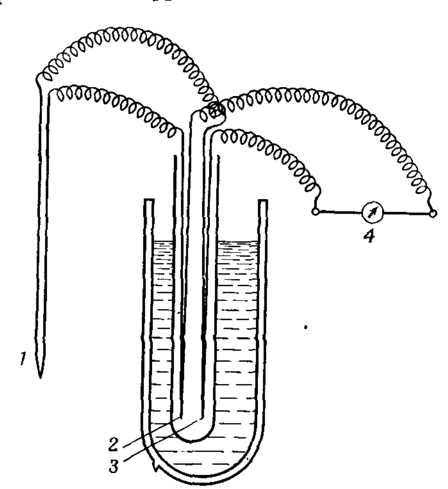


Рис. 78. Схема включения термоэлемента.

1 — термопара *2* и *3* — полюса термоэлемента; *4* — гальванометр (милливольтметр).

сопротивлению R, как длина части реохорда A к длине $Б$. Откуда следует, что

$$X = R\frac{A}{Б}.$$

Перечисленные выше основные электрические приборы используют для косвенного измерения других величин, как, например, температуры,

Таблица 7

Зависимость электродвижущей силы иекоторых термоэлементов от разности температур между спаем и отводами

Температура спая, [а] °С	Напряжение пар, *мв*			
	медь — константан [б]	железо — константан [б]	никель — хромоникель [в]	платина — платинородий [г]
0	0	0	0	0
100	4,2	5,4	4,0	0,6
200	9,2	11,0	8,1	1,4
300	14,9	16,6	12,2	2,3
400	21,0	22,2	16,4	3,3
500	27,4	27,8	20,6	4,2
600		33,7	25,0	5,2
700		39,7	29,2	6,3
800		46,2	33,3	7,3
900			37,3	8,5
1000			41,3	9,6
1100			45,2	10,8
1200				12,0
1300				13,2
1400				14,4
1500				15,6

[а] Температура отводов 0°.
[б] Ni 45%, Cu 55%.
[в] Ni 85%, Cr 10%, антиокислительные примеси 5%.
[г] Pt 90%, Rh 10%.

освещенности и т. д. Для непрерывной записи величины электрического тока были сконструированы регистрирующие приборы. Одним из них является самописец (точечный или линейный), который, в сущности, представляет собой потенциометр, регистрирующий изменения напряжения.

Для измерения температуры применяют термометры сопротивления или термопары.

Принцип действия термометра сопротивления основан на свойстве проводника изменять электропроводность при изменении температуры. Если включить спираль сопротивления с определенной проводимостью в цепь и поместить ее в место, температуру которого необходимо измерить, то в результате изменения температуры спирали изменится ее сопротивление, которое соответствующим компенсационным устройством можно измерить и зарегистрировать. Сопротивление проводника изменяется с температурой линейно, поэтому достаточно измерить сопротивление спирали термометра при двух или нескольких температурах и построить график, по которому можно прямо отсчитывать температуру в градусах. Простой термометр сопротивления и схема его включения приведены на рис. 77.

При использовании достаточно длинной спирали и чувствительного гальванометра можно измерять температуру с точностью до 0,01—0,001°.

Термопара состоит из двух различных металлических проводов (железо — константан, платина — платинородий и т. д.), сваренных или спаянных в одном месте. Если место спая находится при иной температуре, чем концы обоих проводов, которые для большей точности измерений помещают в сосуд с постоянной температурой (лучше всего 0°), то на концах проводников возникает небольшая разность потенциалов, которую можно измерить милливольтметром. Эта разность потенциалов неодинакова для разных пар металлов. Максимальное напряжение дает пара хромоникель — константан, минимальное — пара платина — платинородий. Термопара медь — константан пригодна для измерения температур до 600°, железо — константан — до 900°, хромоникель — никель — до 1200° и платина — платинородий — до 1600°. Данные о зависимости э. д. с. от разности температур для некоторых наиболее применимых термопар приведены в табл. 7.

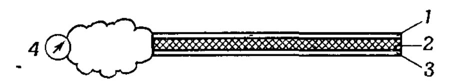


Рис. 79. Селеновый фотоэлемент.

1 — предохранительное покрытие; *2* — слой полупроводника (селена); *3* — слой металла; *4* — гальванометр.

Схема включения термоэлемента показана на рис. 78. Температуру отсчитывают по заранее построенному эмпирическому графику. Преимуществами термоэлементов являются их небольшие габариты и незначительная теплоемкость.

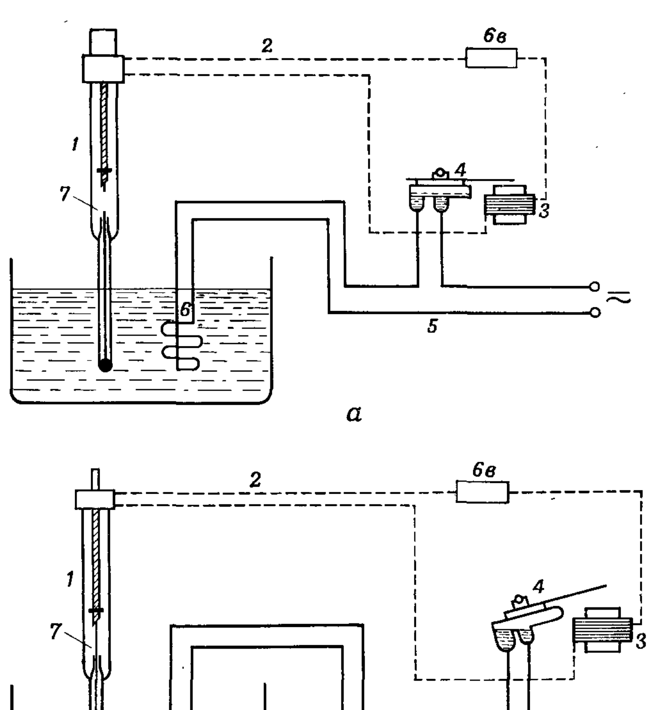
Приборы, в которых световая энергия превращается в электрическую, называются фотоэлементами. Наиболее известным является селеновый фотоэлемент, представляющий собой металлическую подкладку, на которую нанесен слой селена, защищенный тонким слоем золота от механических повреждений. При освещении между слоем селена и металлической подкладкой возникает разность потенциалов; силу тока измеряют миллиамперметром (рис. 79).

Цезиевый фотоэлемент менее распространен в лабораториях; сила тока в нем на порядок ниже.

3.6. Реле

Реле — устройство, включающее или выключающее на основе внешних импульсов главную силовую цепь при помощи вспомогательной цепи тока. В настоящее время реле являются незаменимыми элементами контрольных устройств в автоматических системах и существуют в многочисленных вариантах, пригодных для различных видов импульсов (механических, оптических) и основанных на различных принципах. В качестве примера разберем действие и включение двух наиболее распространенных типов реле — электромагнитного и термического. Оба вида реле очень часто применяют в лаборатории для поддерживания постоянной температуры и постоянного давления.

На рис. 80 приведена схема включения электромагнитного реле, регулирующего нагревание бани. Контактный термометр с подвижным контактом *1* (см. ниже), определяющий температуру бани, соединен со вспомогательной цепью *2*, работающей при низком напряжении. В цепь *2* включен электромагнит *3*. Он управляет контактом *4* главной (нагревательной) цепи *5*, в которую включен электронагреватель *6*. Пока температура бани не достигнет определенной величины, заданной положением пере-



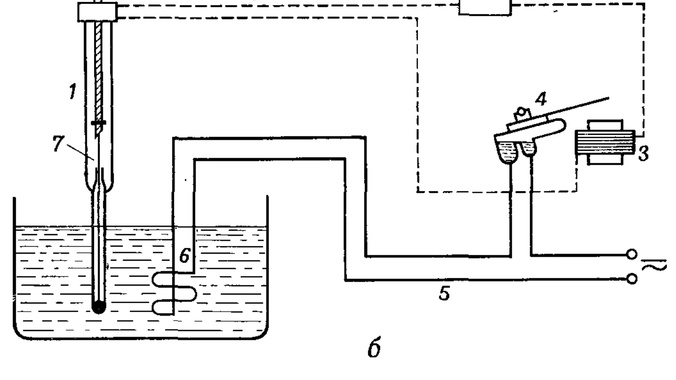


Рис. 80. Схема включения электромагнитного реле для поддержания постоянной температуры.

а — нагрев включен; *б* — нагрев выключен.

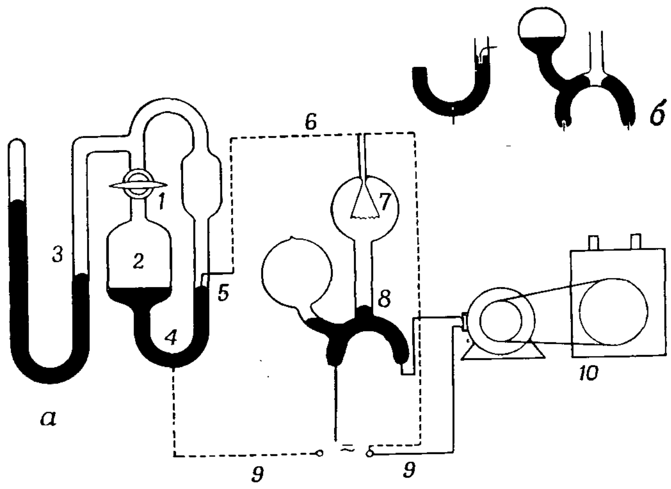


Рис. 81. Схема включения термического реле для поддержания постоянного давления.

а — насос включен; *б* — насос выключен.

нижнего контакта 7 в термометре 1, ток через цепь 2 не проходит, ртуть в «свинке» 4 замыкает цепь 5, в результате чего действует нагреватель 6. Как только ртуть в термометре коснется контакта 7, цепь 2 замкнется и электромагнит 3, через который теперь уже проходит ток, притянет металлическую оболочку контакта («свинки») 4, который наклонится и, разрывая поверхность ртути, тем самым разомкнет нагревательную цепь 5.

Для поддерживания постоянного давления используют термическое реле, включенное в маностат (рис. 81).

Если необходимо поддерживать в аппаратуре постоянное пониженное давление (вакуум), то краном 1 закрывают «резервуар вакуума» 2 в тот момент, когда манометр 3 покажет, что достигнуто необходимое разрежение. Ртуть в ртутном контакте 4 в этом положении не смыкается с контактом 5, поэтому через вспомогательную цепь 6 ток не идет, а насос 10 продолжает работать. Как только в результате действия насоса вакуум в аппаратуре упадет ниже заданного значения, в контакте 4 замкнется вспомогательная цепь 6 и ток начнет нагревать спираль 7. Воздух в ртутном контакте 8 расширится, выдавит ртуть и разомкнет цепь 9, питающую насос 10. Наоборот, если в результате негерметичности в аппаратуре давление повысится, то ртутный контакт 4 разомкнет цепь 6, спираль 7 перестанет нагреваться и ртуть в контакте 8 снова замкнет цепь и включит насос 10.

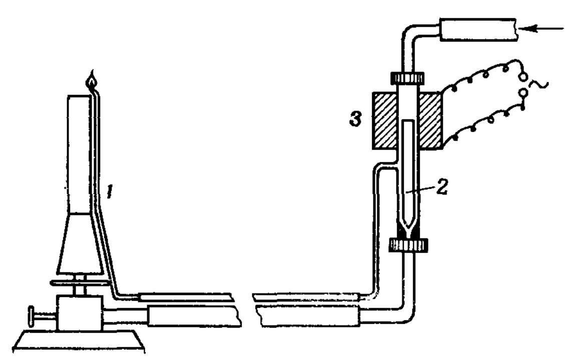


Рис. 82. Газовое реле.
1 — вспомогательное реле; 2 — железный вентиль; 3 — электромагнит.

Для включения и выключения газовой горелки служат «газовые реле» с электромагнитным вентилем (рис. 82).

При включении газового реле открывается электромагнитный вентиль 2 и отопительный газ начинает поступать в основную горелку и вспомогательную горелку 1. После достижения необходимой температуры, установленной на контактном термометре, цепь тока, питающего электромагнит 3, размыкается, вентиль 2 перекроет подачу газа в основную горелку и газ будет поступать только во вспомогательную горелку 1, которая должна гореть в течение всего времени действия газового реле. Вспомогательная газовая горелка должна быть возможно меньше, для того чтобы выделяющееся тепло не оказывало влияния на температуру бани. При работе с газовым реле необходимо время от времени проверять, не погасло ли пламя во вспомогательной горелке.

В настоящем разделе следует также упомянуть об очень полезном лабораторном устройстве — *о выключающих часах*. Их помещают между источником тока и потребляющим прибором, и они включают (или выключают) этот прибор через определенное заданное время.

3.7. Контактные термометры

Простейшим *устройством, регулирующим температуру*, является *биметаллический контакт*. Это — две полоски из металлов с различным температурным коэффициентом расширения, прочно соединенные на концах.

6 Заказ № 207

При изменении температуры они деформируются, что может быть использовано для включения электрической цепи.

Более точное регулирование температуры достигается при помощи *электрических контактных термометров*. В контактном термометре имеются два электрических контакта, один из которых впаян в сосуд для ртути, а второй соединен с проволокой, которую при помощи магнита можно передвигать внутри капилляра термометра. Если поставить передвижной контакт на определенное место на шкале термометра, соответствующего температуре, которая должна поддерживаться, то ртуть, поднимаясь до этого места, замкнет цепь, а реле этой цепи выключит нагреватель.

3.8. Реостаты

При необходимости регулировать подвод тока к потребляющему прибору последовательно включают переменное сопротивление. Прибор, позволяющий менять сопротивление, *реостат*, представляет собой спираль из высокоомной проволоки, имеющей контакт, который позволяет включать в цепь

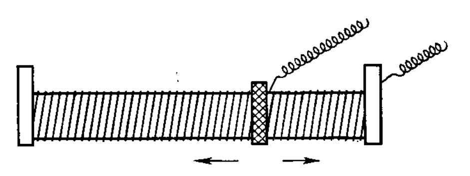


Рис. 83. Реостат.

части спирали различной длины. Простой реостат показан на рис. 83. Для регулирования сопротивления в более широком интервале пользуются рычажными или круговыми реостатами с наборами спиралей сопротивления.

3.9. Трансформаторы

Трансформаторы с постоянным коэффициентом трансформации, например 120/220 *в*, 120/6 *в*, 220/24 *в* и т. д., используют в том случае, если в ходе работы не требуется изменять напряжения или отбора тока.

Очень удобны *регулирующие трансформаторы* (автотрансформаторы). При помощи этих трансформаторов изменяют напряжение с целью регулирования нагрева, изменения числа оборотов моторов и т. д. Обычно такие трансформаторы выпускают двух типов — на 2,5 и 10 *а*.

Специальные трансформаторы высокого напряжения (8000—12 000 *в*) необходимы для питания индукторов, озонаторов и других аналогичных приборов.

4. ТЕПЛОПЕРЕДАЧА

Важными процессами при синтезе и выделении органических веществ являются нагревание и охлаждение. Подводом или отводом тепла достигается изменение агрегатного состояния при перегонке, возгонке, образовании и затвердевании расплавов, вымораживании, кристаллизации и т. д. Температура влияет не только на скорость органических реакций, но часто и на их направление, а также на поведение продуктов реакции. Поэтому нагревание и охлаждение являются важнейшими средствами регулирования хода реакций. Охлаждение необходимо при получении, выделении и хра-

нении нестойких веществ, которые при обычных или повышенных температурах легко изменяются.

Экономия теплоты, являющаяся важным фактором в промышленных процессах, не играет большой роли в лаборатории, где обычно предпочтение отдается наиболее эффективному и самому быстрому, хотя, возможно, и более дорогому способу достижения необходимой температуры. Для понимания принципов, на которых основаны операции нагревания и охлаждения, необходимо хотя бы кратко упомянуть об основных закономерностях теплопередачи.

Теплопередача может осуществляться посредством *теплопроводности*, *конвекции* или *излучения*. Теплопроводность — процесс, происходящий в телах, частицы которых не меняют своего положения, например в стеклянной стенке колбы. Конвекция возможна там, где частицы веществ не имеют фиксированного положения, т. е. в жидкостях или газах. В этом случае тепло переносится при помощи движущихся частиц. Излучение — это передача тепла тепловыми лучами с длиной волны в пределах 0,8—300 μ.

Для процессов передачи тепла, основанных на *теплопроводности*, справедливо следующее соотношение:

$$q = \lambda F \frac{\Delta t}{s}, \qquad (1)$$

где q — количество тепла, переданного за единицу времени; λ — коэффициент теплопроводности; F — площадь теплообмена; Δt — разность температур; s — толщина стенки, через которую передается тепло (например, толщина стенки колбы).

Таким образом, теплопередача происходит более эффективно с повышением градиента температуры, увеличением поверхности и коэффициента теплопроводности. Последний определяется характером теплопроводящего вещества и в некоторой степени зависит от температуры.

Теплопередача путем *конвекции* происходит при передаче тепла от твердой фазы к жидкой или, наоборот, от подвижной фазы к твердой, например при охлаждении паров и газов в холодильнике. Конвекция может быть основана либо только на естественном движении подвижной фазы, возникающем в результате изменения плотности с температурой (естественная конвекция), либо она может быть ускорена механическим способом, например перемешиванием или ускоренным протеканием газа через трубки (принудительная конвекция). Даже при очень интенсивном движении жидкости или газа в непосредственной близости от стенки остается очень тонкий неподвижный слой, в котором теплопередача осуществляется не в результате конвекции, а за счет теплопроводности. Этот слой создает наибольшее сопротивление теплопередаче между обеими фазами. Коэффициенты теплопроводности этого слоя и подвижной фазы включены в коэффициент теплоотдачи α:

$$q = \alpha F \Delta t. \qquad (2)$$

Коэффициент теплоотдачи α зависит от многих переменных, например от плотности и вязкости подвижной фазы, скорости ее течения, теплопроводности и удельной теплоемкости.

Третьим способом теплопередачи является *излучение*. Каждое горячее тело обладает тепловым излучением, интенсивность и характер которого зависят от природы вещества. При данной температуре более сильно излучают черные тела, которые вместе с тем способны поглотить всю попадающую на них лучистую энергию. Тела, не являющиеся черными, характеризуются степенью черноты n, которая определяется отношением излучения

данного тела к излучению черного тела. Установлено, что излучательная способность данной поверхности равна ее поглотительной способности (способности поглощать тепловое излучение). Для излучения было выведено следующее уравнение:

$$q=4{,}96nF\left(\frac{T}{100}\right)^4, \qquad (3)$$

где n — степень черноты; F — площадь; T — абсолютная температура тела.

Обычно теплопередача при нагревании или охлаждении осуществляется одновременно всеми тремя приведенными способами, хотя, конечно, не в равной мере. При не слишком больших температурных градиентах в большинстве случаев можно пренебречь излучением. В качестве примера распространенного сложного типа теплопередачи рассмотрим случай охлаждения жидкости, отделенной от охлаждающей жидкости твердой стенкой. В этом случае необходимо принимать во внимание конвекцию в охлаждаемой жидкости, теплопередачу через стенку и конвекцию в охладающей жидкости. Такой же сложный процесс теплопередачи имеет место при охлаждении газов в холодильнике.

Общее количество тепла, переданное в единицу времени, определяется выражением

$$q=kF\Delta t, \qquad (4)$$

где Δt — общий градиент температуры; F — площадь, через которую передается тепло; k — суммарный коэффициент теплопередачи.

Общее сопротивление теплопередаче в рассматриваемой системе равно сумме сопротивлений отдельных слоев. Обратная величина этого общего сопротивления, отнесенная к единице поверхности, называется *суммарным коэффициентом теплопередачи* k. Общая скорость теплопередачи определяется максимальным частным сопротивлением. Суммарный коэффициент теплопередачи поэтому всегда меньше, чем минимальный частный коэффициент сложной теплопередачи. В табл. 8 ([2], стр. 21) приведены некоторые коэффициенты теплопередачи газообразных, жидких и твердых веществ

Таблица 8

Коэффициенты теплопередачи некоторых веществ

Процесс теплопередачи или источник тепла	Коэффициент теплопередачи, *кал/сек·см²·град*
Теплопроводность 1 *см* меди	0,92
Теплопроводность 1 *см* воды	0,0014
Теплопроводность 1 *см* пробки	0,000103
Теплопроводность 1 *см* воздуха	0,000058
Естественная конвекция в воде с ровной поверхностью	0,02
Естественная конвекция в воздухе с ровной поверхностью	0,001
Искусственная конвекция воды в трубе (турбулентное течение)	0,15
Конденсирующийся водяной пар	0,3
Конденсирующиеся органические жидкости	0,04
Излучение с поверхности черных тел при 500°	0,002

Из данных таблицы видно, что коэффициенты газов и паров очень малы. Поэтому коэффициент теплопроводности материала, из которого изготовляется холодильник, не играет существенной роли. Определяющими являются величина поверхности, через которую передается тепло, и разность температур между охлаждаемой и охлаждающей фазами. Поэтому при охлаждении в лаборатории необходимо стремиться к тому, чтобы разность температур была по возможности больше и охлаждение происходило бы на большой поверхности.

При конденсации паров в холодильниках наибольшее сопротивление теплопередаче создает тонкий слой конденсата, который образуется на стенке холодильника. Коэффициент теплопередачи также зависит от многих переменных величин (плотности пленки, вязкости конденсата, теплоты испарения и т. д.). Его величина значительно уменьшается, если, например, пары содержат хотя бы небольшое количество неконденсирующихся газов. Газ образует при конденсации паров изолирующий слой между слоем конденсата и парами, в результате чего теплопередача значительно затрудняется. Наоборот, теплопередача ускоряется, если конденсат не образует на стенках холодильника непрерывной пленки, а стекает в виде капель. Такой вид конденсации осуществляется, например, на замасленной охлаждающей поверхности.

5. ОХЛАЖДЕНИЕ ГАЗОВ И ПАРОВ

При перегонке, экстракции и других процессах в органической лаборатории широко применяют разнообразные типы холодильников.

Нисходящие холодильники для перегонки описаны в гл. XI (стр. 213). В настоящем разделе мы рассмотрим столь же часто употребляемые *обратные холодильники*.

Большинство лабораторных холодильников сконструировано для охлаждения водой или воздухом. Воздух вследствие небольшого коэффициента теплопередачи, незначительной плотности и малой удельной теплоемкости является малоэффективной охлаждающей средой. Он пригоден для охлаждения лишь при относительно больших градиентах температур или в тех случаях, когда количество передаваемого тепла невелико. *Обратный воздушный холодильник* в лаборатории обычно изготовляют из достаточно длинной стеклянной трубки (рис. 84, *а*). Поскольку теплопередача зависит от отношения охлаждающей поверхности к объему охлаждающего пространства, лучше взять более длинную и узкую трубку, однако не слишком узкую, чтобы конденсат в нижнем конце холодильника не «захлебнулся». Воздушное охлаждение применяют для конденсации паров жидкостей, кипящих выше 140—160°.

Гораздо более эффективной охлаждающей средой, чем воздух, является вода, обладающая высокой удельной теплоемкостью. Поэтому подавляющее большинство холодильников сконструировано для водяного охлаждения.

Простейший из них — *холодильник Либиха* (рис. 84, *б*), который можно использовать и как нисходящий, и как обратный холодильник. Он состоит из относительно широкой рубашки, надетой на внутреннюю холодильную трубку либо при помощи резиновой трубки, либо непосредственно припаянную к ней. Спаянный холодильник дороже и не имеет особых преимуществ по сравнению с холодильником с каучуковым соединением. При использовании холодильника Либиха в качестве обратного холодильника, конечно, невозможно осуществить противоточное охлаждение, как в нисходящих

холодильниках; поэтому наиболее горячие пары соприкасаются с наиболее охлажденным местом холодильника. Обычно, однако, количество протекающей воды таково, что ее температура при протекании через холодильник существенно не меняется. Холодильник Либиха, если он только не очень длинный, малоэффективен. Внутренняя охлаждающая поверхность относительно мала, и вода в рубашке двигается медленно. В качестве обратного холодильника холодильник Либиха уступает многим другим типам холодильников и используется сравнительно редко. Более эффективной модификацией холодильника Либиха является *холодильник Веста* [38] (рис. 84, *в*).

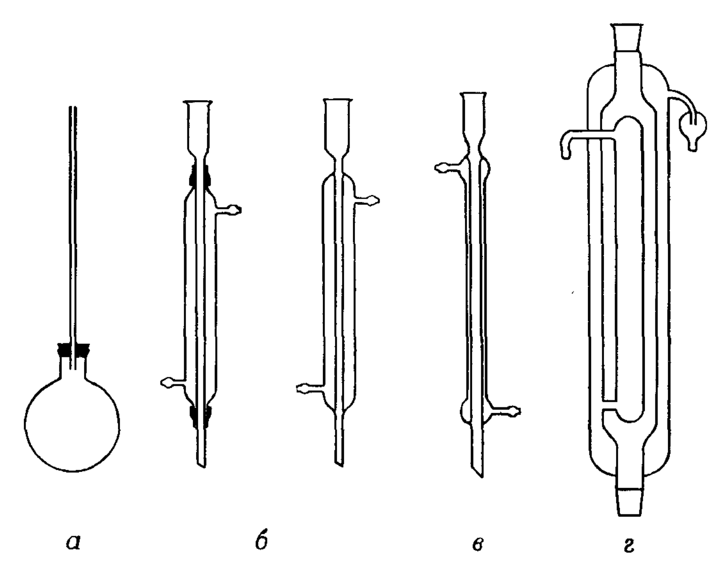


Рис. 84. Обратные холоднльники.

а — воздушный холодильник; *б* — холодильник Либиха; *в* — холодильник Веста; *г* — холодильник с разветвленной внутренней трубкой.

Повышение эффективности достигается уменьшением пространства между охлаждающей трубкой и стенкой рубашки, в результате чего вода протекает через холодильник Веста значительно быстрее, чем через широкую рубашку холодильника Либиха.

Другая модификация холодильника Либиха показана на рис. 84, *г*. Пары, поступающие в холодильник, разводятся по четырем охлаждающим трубкам, которые в верхнем конце холодильника снова соединяются. Хотя этот способ позволяет значительно сократить длину холодильника при сохранении его эффективности, холодильники такого типа сравнительно редко встречаются в современной лаборатории.

Большей популярностью пользуется *шариковый холодильник Аллина* (рис. 85, *а*), эффективная охлаждающая поверхность которого увеличена за счет шаровидных выпуклостей на внутренней трубке. Холодильники этого типа помещают обычно вертикально или наклонно. Однако наклон не должен быть слишком большим, чтобы конденсат не скапливался в шарах, поскольку это привело бы к уменьшению эффективной охлаждающей поверхности холодильника.

Если в холодильник поступает большое количество паров, то иногда пары своим давлением мешают непрерывному стеканию конденсата, вследствие чего затрудняется дальнейшее поступление паров в охлаждаемое про-

странство. Этот недостаток устранен в *шариковом холодильнике Михеля* [29] (рис. 85, *б*), в котором пары поступают в холодильник через боковую трубку.

Во всех вышерассмотренных типах холодильников охлаждающая трубка, через которую проходят пары, помещена в охлаждающую рубашку. Имеется, однако, ряд конструкций холодильников, основанных на противоположном принципе, когда часть холодильника, через которую протекает охлаждающая вода, помещается внутрь охлаждаемого пространства. Холодильники такого типа в большинстве случаев весьма эффективны. Некоторые разновидности таких холодильников изображены на рис. 86. Относительно простую конструкцию имеет *холодильник Ширма* [34] (рис. 86, *а*),

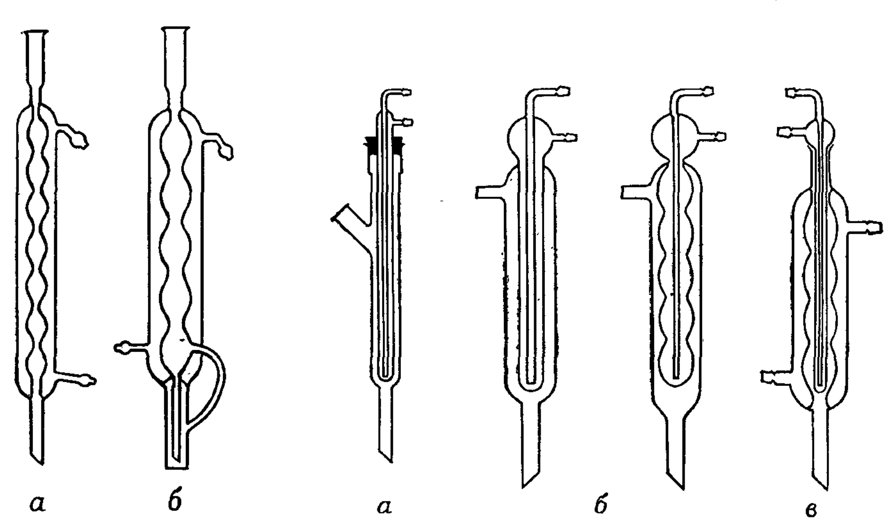


Рис. 85. Шариковые обратные холодильники.

а — шариковый холодильник Аллина; *б* — модификация Михеля шарикового холодильника Аллина.

Рис. 86. Обратные холодильники с внутренним охлаждением.

а — холодильник Ширма; *б* — холодильник Гопкинса; *в* — модификация Джипа холодильника Аллина.

в котором эффективность охлаждения увеличена благодаря уменьшению пространства между охлаждающей поверхностью и внешней стенкой холодильника. Сходную конструкцию имеет *холодильник Гопкинса* (рис. 86, *б*). Для охлаждения низкокипящих жидкостей весьма эффективным оказался *холодильник Джипа* [40], представляющий собой комбинацию шарикового холодильника Аллина с холодильником Гопкинса. *Холодильник Джипа* можно построить, поместив холодильник типа «охлаждающий палец» в паровое пространство шарикового холодильника (рис. 86, *в*).

Широкое применение получил *холодильник Димрота* (рис. 87, *б*) — холодильник с внутренним охлаждением, который отличается большой охлаждающей поверхностью и высокой скоростью протекания воды. Витки спирали должны хорошо заполняться водой; для этого необходимо присоединить холодильник к водопроводу так, чтобы вода протекала через спираль снизу вверх. Холодильник Димрота — наиболее эффективный из обычных лабораторных холодильников и особенно удобный для конденсации водяных паров и паров низкокипящих органических растворителей — часто используют в приборах для экстракции. Более сложный тип спирального холодильника предложил Отмер [30] (рис. 87, *в*). Вода в этом холодильнике проте-

кает одновременно по двум концентрическим спиралям, что значительно увеличивает поверхность охлаждения.

Другой тип холодильника, часто встречающийся в органических лабораториях,— это *винтовой холодильник Фридрихса* [23] (рис. 87, *а*). По своей конструкции он напоминает холодильник Ширма (рис. 86, *а*), однако охлаждающая поверхность у него значительно больше. Зазор между внешней стенкой и витками настолько мал, что заполняется стекающим конденсатом. Пары, для которых кратчайший прямой путь через холодильник таким образом оказывается закрыт, вынуждены преодолевать во много раз более длинный спиральный путь, что значительно увеличивает эффективность холодильника. При большом давлении паров холодильник Фридрихса «захлебывается».

Весьма эффективным типом обратных холодильников являются холодильники с внутренним и внешним охлаждением. В качестве примера можно

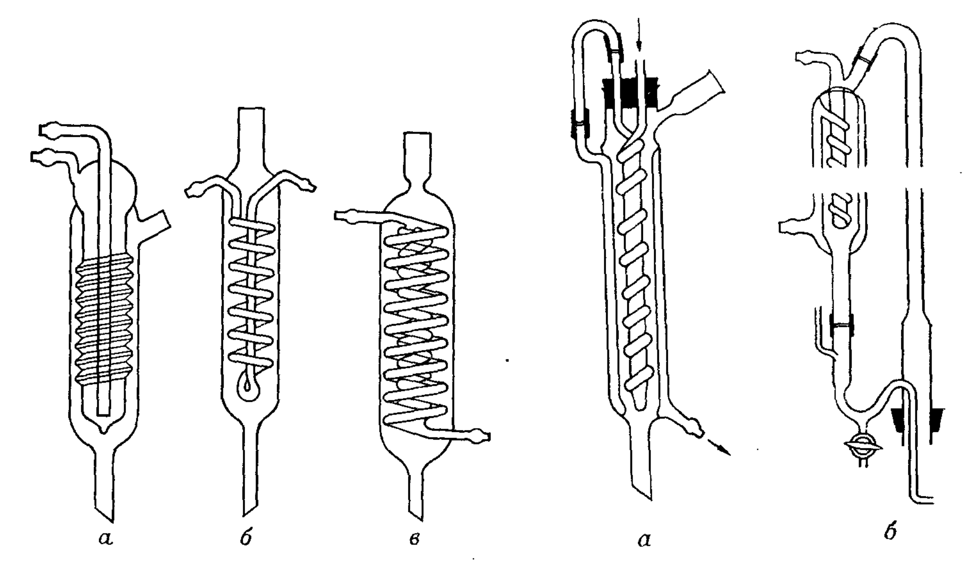


Рис. 87. Обратные холодильники с внутренним охлаждением.
а — холодильник Фридрихса; *б* — холодильник Димрота; *в* — холодильник Отмера.

Рис. 88. Обратные холодильники с внутренним и внешним охлаждением.
а — холодильник Штольценберга; *б* — конструкция обратного холодильника, который не «захлебывается».

назвать *холодильник Штольценберга* [37] (рис. 88, *а*). Охлаждающая жидкость протекает сначала через внутреннюю спираль и охлаждающую трубку, а затем поступает в охлаждающую рубашку и выходит из нее внизу. Принцип холодильника Штольценберга использован в специальной конструкции обратного холодильника, показанного на рис. 88, *б* [22]. Этот тип холодильника особенно пригоден в тех случаях, когда в холодильник поступает большое количество паров и существует опасность «захлебывания». «Захлебывание» обычных холодильников обусловлено тем, что пары двигаются через холодильник снизу вверх, т. е. в направлении, противоположном направлению стекания конденсата. В холодильнике Штольценбергера пары и конденсат двигаются в одном направлении. Кран в нижней части сифонной трубки позволяет использовать этот холодильник в качестве нисходящего (вертикального) холодильника при перегонке.

Стеклянные водяные холодильники всех типов можно использовать для охлаждения паров и газов с температурой, не превышающей 160°. При более высокой температуре паров холодильники с водяным охлаждением применять нельзя.

Для специальных целей иногда применяют *водяные металлические холодильники* из меди, серебра или нержавеющей стали. Так как скорость охлаждения определяется главным образом коэффициентами теплопередачи охлаждаемых паров (см. стр. 84), такие холодильники не имеют существенных преимуществ перед стеклянными холодильниками. Их недостатком является невозможность визуального контроля процесса охлаждения и чистоты холодильника.

При некоторых синтезах из смеси паров двух веществ необходимо конденсировать только вышекипящее вещество. Примером может служить синтез пропионового альдегида окислением *н*-пропилового спирта хромовой кислотой. Пропионовый альдегид легко подвергается дальнейшему окислению, поэтому его необходимо непрерывно отгонять, а непрореагировавший пропиловый спирт возвращать в реакционный сосуд. С этой целью между реакционной колбой и нисходящим холодильником помещают обратный холодильник, через который пропускают воду, нагретую до 60°; пропионовый альдегид (т. кип. 49°) проходит в газообразном состоянии в нисходящий холодильник, в то время как пары пропилового спирта (т. кип. 97°) конденсируются в обратном холодильнике и спирт возвращается в реакционную смесь [26а].

Если пары необходимо охладить до температуры ниже 0°, то воду заменяют другим охлаждающим агентом. Для охлаждения до —20° можно использовать обычные типы водяных холодильников (холодильники Либиха, Димрота, шариковый и т. д.). Через них пропускают концентрированный солевой раствор, этанол или другую жидкость, которую охлаждают до желательной температуры при помощи холодильной машины и перекачивают небольшим насосом в холодильник. При отсутствии насоса можно пропускать охлаждающий раствор через холодильник из помещенной выше, хорошо изолированной вспомогательной емкости.

Более низкую температуру охлаждающей жидкости (до —70°) можно получить при помощи сухого льда. Охлаждающую жидкость охлаждают либо прямым контактом с твердой углекислотой, либо на специальной охлаждающей бане со смесью твердой углекислоты и органического растворителя. Второй способ используют тогда, когда необходимо регулировать температуру охлаждающей жидкости или когда охлаждающая жидкость должна перекачиваться в холодильник. При непосредственном контакте с сухим льдом жидкость насыщается двуокисью углерода, которая затем на более теплых участках трубки выделяется из раствора и разрывает столб жидкости.

Простой холодильник с естественной циркуляцией спирта, охлаждаемого непосредственно сухим льдом, был предложен Киллеффером [28] (рис. 89, *б*). Твердую углекислоту помещают в корзину, погруженную в сосуд с этанолом. Сосуд соединен в нижней и верхней частях с рубашкой холодильника Либиха. Для использования различных холодильных смесей сконструирован *спиральный холодильник Стеделера* (рис. 89, *а*).

Для охлаждения газов и паров до более низких температур применяют жидкий воздух. В этом случае необходимо иметь холодильники специальной конструкции, описанные в разделе, посвященном низкотемпературной перегонке (стр. 289).

Охлаждающие смеси используют также для вымораживания паров летучих жидкостей из смесей с газами. Некоторые типы сосудов для вымора-

живания описываются в разделе, посвященном осушению газов (стр. 578, рис. 516). Простейшим приспособлением этого типа является колба, в которую газовая смесь вводится через трубку, почти достающую до дна (рис. 90, *а*).

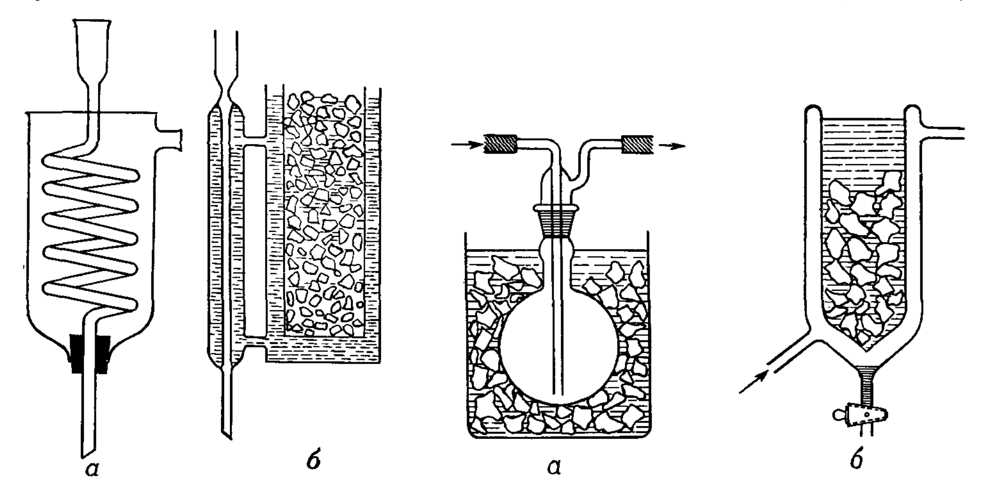


Рис. 89. Обратные холодильники для охлаждения до низких температур.

Рис. 90. Сосуды для вымораживания.

Колбу помещают в охлаждающую баню. Можно также применять специальное вымораживающее приспособление с внутренней охлаждающей поверхностью и с краном для выпуска конденсата (рис. 90, *б*).

6. ОХЛАЖДЕНИЕ ЖИДКОСТЕЙ, ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ И РЕАКЦИОННЫХ СМЕСЕЙ

Способ охлаждения твердых и жидких веществ и их смесей зависит от требуемой температуры, от характера операции, которая проводится при охлаждении, и в значительной мере от продолжительности охлаждения.

6.1. Охлаждение водой

Для охлаждения жидкостей и реакционных смесей до комнатной температуры чаще всего применяют воду. Способ использования охлаждающей воды определяется величиной и формой охлаждаемого сосуда и количеством тепла, которое должно отводиться в единицу времени. Если не требуется быстрого охлаждения, то достаточно погрузить реакционную колбу или стакан в больший сосуд, через который непрерывно протекает холодная вода. При охлаждении больших объемов жидкостей и для ускорения охлаждения целесообразно применять механическое перемешивание. При некоторых сильно экзотермических реакциях вода даже при перемешивании не в состоянии отобрать достаточное количество тепла, поэтому ее следует заменить другим охлаждающим агентом.

Если разность температур охлаждаемой жидкости и охлаждающей воды больше 50—60°, то стеклянный сосуд, особенно толстостенный, при быстром

погружении в холодную воду может дать трещину. Поэтому очень горячие жидкости охлаждают сначала нагретой водой, которую затем постепенно заменяют более холодной.

Пользоваться сосудами с охлаждающей водой неудобно при некоторых экзотермических реакциях, когда температуру реакции регулируют многократным кратковременным охлаждением. В этом случае целесообразно использовать для охлаждения закрытую с одного конца свинцовую трубку в виде почти замкнутого кольца (рис. 91, *а*) и снабженную рядом небольших

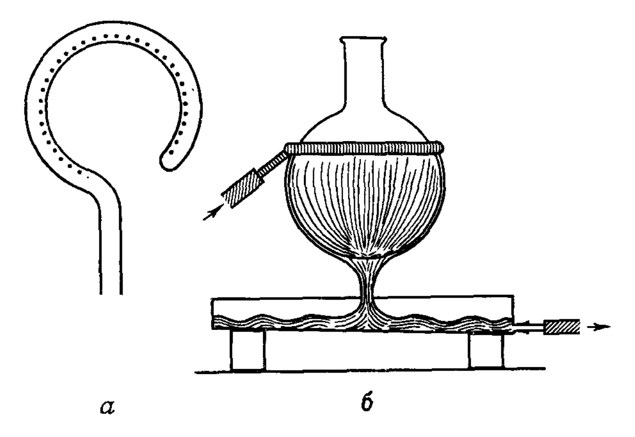


Рис. 91. Свинцовая кольцевая трубка для охлаждения поверхности колб.

отверстий. Кольцо можно надеть отверстиями вниз на любую колбу и подогнать его при необходимости по форме и величине колбы. Подводимая вода равномерно стекает по поверхности колбы и отводится в слив (рис. 91, *б*). Такое же кольцо можно изготовить из обычной резиновой трубки [36]. Трубку с одного конца закрывают пробкой и на расстоянии 2 *см* от этого конца прорезают друг против друга два круглых отверстия, через которые затем продевают другой конец трубки. Отверстия для охлаждающей воды прожигают раскаленной проволокой.

Весьма эффективно охлаждение при помощи охлаждающих змеевиков, которые непосредственно погружены в жидкость. Они изготовляются обычно в виде стеклянных или металлических спиралей, через которые проходит вода, солевой раствор или иная охлаждающая жидкость. Такие змеевики применяют для охлаждения больших объемов в открытых сосудах, которые для ускорения охлаждения снабжены мешалками.

6.2. Охлаждение до низких температур

Для получения низких температур используют *лед* или различные *охлаждающие смеси* со льдом. Лед вследствие высокой теплоты плавления (79,8 *кал/г*) является исключительно ценным охлаждающим средством. Предпосылкой хорошего охлаждения является тесный контакт охлаждаемой поверхности с охлаждающим средством, что достигается измельчением больших кусков льда в мельнице, ступке или в специальном мешочке. При работе с некоторыми водными растворами, где небольшое разбавление допустимо, очень быстрого охлаждения можно достигнуть, добавляя кусочки льда непосредственно в реакционную смесь.

Если вещество необходимо охладить до температуры ниже температуры замерзания воды, то обычно используют (если только не имеются в виду очень низкие температуры) смеси льда и различных электролитов. При соприкосновении этих веществ со льдом сначала возникают небольшие количества концентрированных водных растворов, которые замерзают при более низкой температуре, чем чистая вода. Это приводит к ускоренному таянию льда, что сопровождается быстрым поглощением тепла. Конечная температура смеси зависит от типа электролита и от количественного соотношения компонентов. Наиболее низкой достижимой температурой для данного электролита является температура плавления эвтектики. Как видно из табл. 9, этим способом можно приготовить охлаждающие бани

Таблица 9

Охлаждающие смеси со льдом или снегом

Вещество	Относительное количество		Предельно низкая температура, °C	Литература
	льда (снега)	вещества		
$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	100	20	—2	6 (стр. 1296)
KCl	100	30	—11	
NH_4Cl	100	25	—15	
NH_4NO_3	100	50	—17	
$NaNO_3$	100	50	—18	
NaCl	100	33	—21,3	5
$NaNO_3+NH_4NO_3$	100	55+52	—26	6 (стр. 1296)
$NH_4Cl+NaNO_3$	100	13+38	—31	
KNO_3+KCNS	100	2+112	—34	
$NaNO_3+NH_4CNS$	100	55+40	—37	
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	49	100	—19,7	5
	61	100	—39,0	
	70	100	—54,9	
	81	100	—40,3	
	123	100	—21,5	
	246	100	— 9,0	
	100	150	—49	6 (стр. 1296)
HNO_3 (разб.)	100	100	—40	
H_2SO_4 (конц.)	100	25	—20	
H_2SO_4 (66,19%-ная)		7,1 [a]	—16	11
		11,2 [a]	—20	
		17,2 [a]	—24	
		23,9 [a]	—28	
		33,6 [a]	—32	11
		44,2 [a]	—36	
		47,7 [a]	—37	
Этанол, охлажденный до 2°		50 [a]	—24,2	
Этанол, охлажденный до 4°	73	77	—30,0	5

[a] Указано процентное содержание вещества в смеси.

с температурой от —2° до —55°. При приготовлении смеси необходимо обращать внимание на хорошее смешение компонентов. Обычно кладут друг на друга тонкими слоями попеременно лед и соль.

При отсутствии льда охлаждающую баню можно приготовить, используя высокие теплоты растворения некоторых солей в воде. Конечная температура, очевидно, зависит от исходной температуры воды. Несколько примеров таких холодильных смесей приведено в табл. 10 ([11], стр. 2627). Аналогично можно использовать теплоту растворения глауберовой соли в обычных минеральных кислотах (табл. 11).

Таблица 10

Охлаждающие смеси солей с водой [11]

Соль	Содержание соли в смеси, %	Начальная температура воды, °C	Предельно низкая температура, °C
$NaNO_3$	42,9	13,2	−5,3
$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	52,4	10,7	−8,0
$CH_3COONa \cdot 3H_2O$	45,9	10,7	−4,7
KCNS	60,0	10,8	−23,7
NH_4NO_3	16,6	0	−14,0
	31,2	0	−26,0
	37,5	13,6	−13,6
	46,8	0	−39,3
	57,1	0	−44,7
NH_4CNS	57,1	13,2	−18,0

Таблица 11

Охлаждающие смеси глауберовой соли с минеральными кислотами

Кислота	Количество соли в смеси, %	Начальная температура, °C	Предельно низкая температура, °C	Литература
HCl (36,7%-ная)	37,69	21,2	−8,1	11
	50,22	21,6	−12,2	11
	62,96	21,6	−15,3	11
HNO_3 (разб.)	3 ч. соли, 2 ч. кислоты		−5,0	6 (стр. 1296)
H_2SO_4 (66%-ная)	5 ч. соли, 4 ч. кислоты		−17,0	6 (стр. 1296)

Другой принцип достижения очень низких температур и интенсивного охлаждения основан на *испарении низкокипящих жидкостей* за счет тепла окружающей среды. *Жидкий аммиак*, хранящийся в баллонах под давлением, при выливании в сосуд Дьюара (рис. 92, *б*) испаряется так быстро, что через несколько мгновений охлаждается до температуры ниже своей температуры кипения (—33,4°), после чего его можно сохранять продолжительное время в изолированном открытом сосуде и использовать для охлаж-

дения до —30°. Подобным образом и сернистый газ (т. кип. —10°), быстро испарясь при обычном давлении, охлаждается примерно до —50° ([6], стр. 346).

При помощи *жидкого воздуха* можно достигнуть охлаждения до температур около —180°. Он перевозится и хранится в открытых сосудах с двойными стенками, пространство между которыми по возможности тщательней эвакуировано. На рис. 92 показана обычная форма *сосуда Вейнгольда* (92, *а*) и *сосуда Дьюара* (92, *б*). Температура жидкого воздуха колеблется между температурами кипения азота (—196°) и кислорода (—183°) в зависимости от содержания азота, который, как нижекипящий компонент, испаряется быстрее. Охлаждение жидким воздухом проводится либо непосредственно, либо им сначала охлаждают незатвердевающую жидкость, которую затем и используют для охлаждения. Некоторые типы устройств для такого косвенного охлаждения жидким воздухом будут описаны в разделе «Криостаты» (стр. 96). Необходимо обратить внимание на опасность сопровождающегося взрывом окисления органических веществ при их контакте с жидким воздухом, особенно если он (вследствие испарения азота) обогащен кислородом. Поэтому надо следить за тем, чтобы жидкий воздух не соприкасался с органическими загрязнениями, смазочными маслами и т. д.

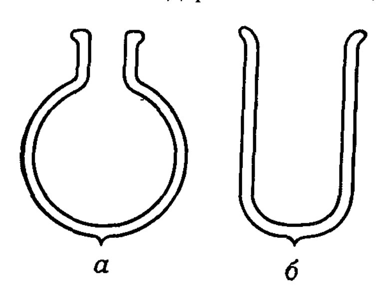


Рис. 92. Сосуды для сжиженного воздуха.
а — сосуд Вейнгольда; *б* — сосуд Дьюара.

Весьма низкие температуры можно получить, используя теплоту испарения низкокипящих жидкостей, если ускорить *испарение понижением давления или продуванием инертного газа через жидкость*. Ток воздуха охлаждает сероуглерод (т. кип. 46°) до —15° [24], эфир (т. кип. 36°) до —20° ([6], стр. 374), а предварительно охлажденный жидкий хлористый метил (т. кип. —23,7°) до —53° ([6], стр. 347). Этот принцип можно использовать для достижения температур ниже —200°, испаряя жидкий воздух в токе водорода.

На принципе испарения низкокипящих жидкостей основаны также обычные *холодильные машины*, используемые для охлаждения солевых растворов и других холодильных жидкостей или для охлаждения воздуха. Пары низкокипящих жидкостей, чаще всего сернистого газа, аммиака, хлористого метила или дихлордифторметана (фреон 12) при охлаждении воздухом или водой сжижаются под давлением и затем в охлаждающей части системы расширяются. Минимальная температура, которую можно достигнуть, определяется давлением паров после расширения и равна температуре кипения вещества при этом давлении.

Доступным охлаждающим средством является *твердая углекислота* («сухой лед»), о которой уже упоминалось в разделе, посвященном охлаждению газов (стр. 89). Сухой лед отнимает тепло из окружающего пространства, так как при температуре —78,8° он возгоняется. Один сухой лед для охлаждения непригоден, так как он плохо проводит тепло и не позволяет достигнуть хорошего контакта со стенками посуды. Кроме того, во влажном воздухе он скоро обволакивается слоем льда, который делает невозможным охлаждение до требуемых низких температур. Поэтому сухой лед используют в смесях с различными органическими растворителями. Эти смеси охлаждаются до более низких температур, чем точка сублимации сухого льда, в том случае, если газообразная двуокись углерода уносит с собой

пары летучего растворителя; таким образом, смесь охлаждается дополнительно в результате испарения жидкости. В табл. 12 приведены минимальные температуры, получаемые при использовании эфира [20], ацетона или этанола ([6], стр. 346). С точки зрения безопасности работы эфир иногда заменяют толуолом, трихлорэтиленом [19] или другими менее летучими растворителями. Несколько таких безопасных в пожарном отношении растворителей приведено в табл. 12 [39].

Твердая углекислота выпускается в виде многокилограммовых блоков, которые можно легко раздробить на куски необходимой величины. При этом рекомендуется завернуть блок в толстое полотенце и при дальнейшей работе следить за тем, чтобы куски твердой углекислоты не попадали на кожу, так как она вызывает ожоги. Твердую углекислоту можно хранить в ящике с пробковой крошкой в качестве изолятора. Если блок хорошо изолирован от окружающего воздуха, то он теряет половину своего веса только за 24—36 *час*. Из углекислого газа, хранящегося в баллонах, можно приготовить «сухой снег» следующим образом: баллон перевертывают вентилем вниз, надевают на него полотняный мешочек (см. гл. XXIII, стр. 618, рис. 529).

Таблица 12

Жидкости, рекомендуемые для охлаждающих смесей с твердой углекислотой

Жидкость	Минимальная температура, °С	Литература
Эфир	—90	26
Ацетон	—86	6
Этанол	—75	20
Этанол при пониженном давлении	—100	6
Этиленглнколь	—15	39
Диметиловый эфир тетраэтиленгликоля	—31	39
Диэтиловый эфир диэтиленгликоля	—52	39
Моноэтиловый эфир этиленгликоля (целлозольв)		39
Моноэтиловый эфир этиленгликольацетата (ацетилцеллозольв)	от —73 до —77	39
Диацетоновый спирт		39
Этнлбутиловый эфир этиленгликоля (бутилцеллозольв)		39

При полном открывании вентиля происходит быстрое расширение двуокиси углерода, в результате чего часть ее затвердевает в порошок, который остается в мешочке.

Охлаждающие смеси обычно приготовляют в сосуде Дьюара, осторожно заливая куски твердой углекислоты растворителем. Сначала при контакте с теплым растворителем происходит бурное выделение газообразной двуокиси углерода, поэтому рекомендуется приливать жидкость небольшими порциями. Для получения предельно низкой температуры необходимо поддерживать постоянный избыток твердой углекислоты.

6.3. Криостаты

Особого упоминания заслуживают охлаждающие бани, сконструированные таким образом, что при их помощи можно поддерживать необходимую температуру как угодно долго в очень узком температурном интервале.

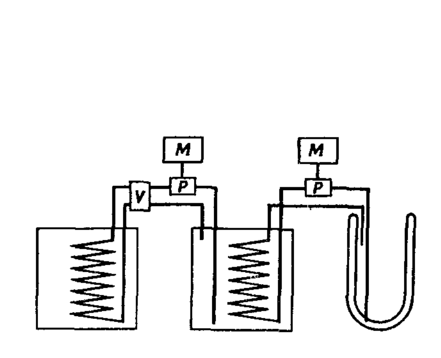


Рис. 93. Схема криостата Руха.

Рис. 94. Криостат для охлаждения жидким воздухом.

Принцип действия *криостатов* состоит в многоступенчатом охлаждении. Рух [32] описал, например, трехступенчатый криостат (рис. 93), позволяющий поддерживать температуру в интервале от $+5°$ до $-57°$ с точностью $\pm$ 0,05°.

Первая из трех бань, схематически изображенных на рис. 93, содержит смесь твердой углекислоты и изопропилового спирта. Вторая и третья бани заполнены ацетоном. Ацетон во второй бане при необходимости охлаждают путем циркуляции через медную спираль, погруженную в охлаждающую смесь первой бани. Циркуляцией автоматически управляет терморегулятор, который либо приводит в действие небольшой насос, либо включает электрический нагреватель. Температура во второй бане поддерживается на несколько градусов ниже необходимой температуры. Третья баня представляет собой сосуд Дьюара, оборудованный так же, как и вторая баня.

Другой тип криостата [33] состоит из двух сосудов Дьюара, причем внешний содержит жидкий воздух. Передачу тепла во внутренний сосуд, который является собственно охлаждающей баней, регулируют, изменяя давление воздуха между стенками. Криостат снабжен чувствительным автоматическим устройством для поддержания требуемой температуры в интервале от 0 до $-170°$ с точностью $\pm$ 0,005°.

В тех случаях, когда достаточно более грубое регулирование температуры, можно использовать устройство, предложенное Руфом и Фишером [31] (рис. 94). Жидкий воздух выдавливается из закрытого сосуда Вейнгольда в коленчатую, постепенно расширяющуюся трубку, которая в качестве охлаждающего змеевика помещена в охлаждаемую жидкость в сосуде Дьюара.

6.4. Холодильные шкафы и охлаждаемые помещения

Некоторые вещества необходимо постоянно хранить при низкой температуре. Для этой и для других целей предназначены *холодильники* и *холодильные пульты* самых разных типов и форм. Простейшие холодильники,

в которых в качестве охлаждающего средства используется лед, в настоящее время вытеснены гораздо более удобными электрическими холодильниками, основанными на использовании теплоты испарения низкокипящих жидкостей. Принцип действия этих холодильных машин кратко описан на стр. 94. Охлаждаемое пространство холодильника изолировано от окружающей среды двойными стенками, пространство между которыми заполнено хорошим изоляционным материалом, и герметичными дверцами с теплоизоляцией. Холодильники оборудованы терморегуляторами, позволяющими поддерживать любую температуру в интервале от +5 до —10 или —15°.

Наряду с компрессорными холодильниками для лабораторных целей используют также и абсорбционные холодильники. Они работают совершенно бесшумно, но в них трудно точно регулировать температуру (абсорбционное холодильное оборудование весьма чувствительно к температуре окружающего воздуха). В абсорбционных холодильниках можно достигнуть температуры максимально на 20° ниже температуры окружающего воздуха.

Для охлаждения до температур от —20 до —60° сконструированы пульты глубокого охлаждения. Двухступенчатый фреоновый холодильный агрегат охлаждает пространство, к которому имеется доступ сверху (это отверстие закрывается бакелитовой крышкой в верхней стенке пульта). Пульты оборудованы термостатирующими устройствами, и их работа контролируется при помощи световых сигналов на щите управления. В пульте можно разместить всю аппаратуру или ту ее часть, которая должна быть охлаждена.

Иногда лаборатории органической химии оборудуются теплоизолированными и охлаждаемыми помещениями, в которых можно охлаждать до температур значительно ниже 0° *.

7. НАГРЕВАНИЕ

Нагревание используют для ускорения большинства органических реакций, при выделении и очистке веществ (перегонка, возгонка, растворение, плавление, сушка), при определении физических констант веществ (температура плавления, температура кипения и т. д.).

Влияние температуры на скорость органических реакций значительно [12]. В отличие от ионных неорганических реакций, протекающих практически мгновенно, большинство органических реакций протекает сравнительно медленно. Для того чтобы достигнуть максимального выхода, увеличивают продолжительность реакции (от нескольких часов до нескольких дней) или повышают температуру реакции ([1], стр. 12). Повышение температуры реакции на 10° обычно приводит к увеличению скорости реакции примерно в 2,5 раза.

Из этого следует, например, что реакция в кипящем спирте (78°) протекает в 250 раз быстрее, чем при комнатной температуре [4].

Обычно нагревание в ходе реакции проводят *с обратным холодильником* (см. стр. 85); при этом температура в процессе реакции остается приблизительно постоянной. Значительно реже проводят *реакции в расплаве*. Иногда для проведения реакции температура кипения данного растворителя недостаточно высока. В таких случаях более высокая температура достигается

* Описание таких помещений приведено в книге Keil, Šormová, Laboratorní technika biochemie, NČSAV, 1959.

7 Заказ № 207

работой при повышенном давлении (см. стр. 108). Перегрев органических веществ, особенно в газовой фазе, осуществляют, *пропуская их над раскаленной металлической спиралью* или вообще через какой-либо участок аппаратуры, нагретый до температуры, существенно превышающей температуру кипения перегреваемого вещества. Этот способ в органической лаборатории используют только в отдельных случаях (пиролитические реакции, каталитическое дегидрирование, перегонка с цинковой пылью и т. д.) ([1], стр. 12—15).

Хотя при нагревании в лабораторных условиях экономичность не играет столь существенной роли, как в промышленности, химику-органику все же полезно знать основные закономерности теплопередачи для того, чтобы избежать грубых ошибок. Эти закономерности подробно изложены в специальных руководствах, в частности в книгах Касаткина [7], Веселовского и других [16] и Эгли ([2], стр. 7).

8. ИЗМЕРЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ЕЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ

Детальное рассмотрение способов измерения температуры выходит за рамки настоящей книги; они подробно описаны в специальной литературе ([14], [10], стр. 78, [2], стр. 12). Мы остановимся лишь кратко на самом распространенном типе термометров, принцип действия которых основан на тепловом расширении жидкостей [13].

В лаборатории органической химии чаще всего используют *ртутные термометры*, предназначенные для измерения температур от —39° (температура затвердевания ртути). В зависимости от того, вакуумировано ли пространство над ртутью или заполнено азотом под давлением 15—100 *ат*, этими термометрами можно измерять температуру либо только до 350° (температура кипения ртути при нормальном давлении 357°), либо приблизительно до 750° (трубку термометра в этом случае изготовляют из кварцевого стекла). Для измерения температур ниже —30° термометры наполняют *спиртом* (до —70°), *толуолом* (до —100°), *петролейным эфиром* или *пентаном* (до —190°). Так как эти жидкости имеют такой же показатель преломления, как и стекло, они плохо заметны, поэтому их подкрашивают в красный или синий цвет.

Термометры изготовляют либо из толстостенных капилляров, на которых выгравирована шкала, либо из тонкостенных капилляров со шкалой на специальной полоске из молочного стекла.

Правильный отсчет по термометру можно произвести только тогда, когда в жидкость, температуру которой измеряют, погружен не только конец термометра, но и весь столбик ртути. Это условие обычно не выполняют. При более точных измерениях (например, при определении температуры плавления) на это необходимо обращать внимание и в измеренную величину (t) вносить поправку (K), которую вычисляют по уравнению

$$K = n \cdot 0{,}00016\,(t - t_0), \qquad (1)$$

где n — длина выступающего столбика ртути, выраженная в °C; t — измеренная температура среды; t_0 — средняя температура столбика ртути, вместо которой берется температура воздуха в середине выступающего столбика ([10], стр. 80).

Температуру t_0 измеряют вторым термометром, прикрепленным таким образом, чтобы его конец касался середины выступающего столбика.

Исправленную температуру t' определяют по уравнению

$$t' = t + K. \tag{2}$$

В лабораториях встречаются термометры со шкалой, начинающейся непосредственно от шарика с ртутью, и *технические термометры* со шкалой, более или менее удаленной от этой точки. Такие термометры, хотя и не являются особенно точными, удобны для измерения температуры в больших реакционных сосудах.

Для измерения высоких температур (например, в автоклавах) используют *термоэлементы*. Принцип их действия основан на том, что при нагревании места контакта двух различных металлов возникает электрический ток. При этом измеряется непосредственно не температура, а электродвижущая сила этого тока. Шкала гальванометра обычно калибрована в градусах Цельсия.

Очень часто необходимо выдерживать реакционную смесь длительное время при постоянной температуре. Иногда этого можно достигнуть соответствующим регулированием величины газового пламени; однако этот способ недостаточно надежен. Поэтому следует использовать электрический нагрев с автоматическим выключением тока в момент, когда будет достигнута необходимая температура. Соответствующие устройства описаны в разделе, посвященном реле и регулирующим термометрам (стр. 79). Прерыватели были сконструированы и для газовых горелок (см. стр. 81). Специальные сведения о регулировании температуры имеются в монографии Веселовского и других ([16], стр. 219) и в статье Стуртеванта [15].

9. ПРЯМОЙ НАГРЕВ

Если применяется *прямой нагрев* веществ в колбах при помощи газовой горелки (о газе как источнике тепла см. стр. 66), то колбу нагревают полусветящимся пламенем при непрерывном равномерном движении горелкой так, чтобы нагревалась вся поверхность. Этот способ нагрева возможен только в случае наиболее термостойких сортов стекла (сиал, палекс, дуран, пирекс) и только в случае определенных нагреваемых материалов. Его нельзя использовать для нагрева жидкостей с осадками, так как последние «пригорают» на стенках. По соображениям безопасности прямое пламя не применяют для нагревания горючих жидкостей, за исключением тех случаев, когда работают с очень малыми количествами (в пробирке).

Преимущество прямого нагрева газом состоит в том, что при слишком неравномерном кипении, внезапном вспенивании или неожиданной сильной реакции источник тепла можно быстро убрать. Для того чтобы вынуть колбу из бани, всегда требуется некоторое время, в течение которого нагреваемое вещество может выкипеть или разложиться.

Очень часто применяют нагревание газовым пламенем на *проволочной сетке* (лучше всего латунной) или на *асбестовой сетке*. Этот способ используют при растворении веществ в воде в плоскодонных колбах (кипятильные колбы, колбы Эрленмейера). На сетках, подогнанных по форме колб, можно нагревать и круглодонные колбы. Нагревание до сравнительно небольших температур (до 100—120°) удобно и относительно безопасно осуществляется при помощи ламп инфракрасного излучения.

Электрические нагреватели (об электричестве как источнике энергии см. стр. 70), особенно закрытые, используют для прямого нагрева, т. е. колбы с плоским дном ставят непосредственно на металлическую плиту

нагревателя. Иногда материал сосуда или же вещество, находящееся в колбе, предохраняют листом асбеста, положенным на нагреватель.

В последнее время все шире применяют электрические нагреватели, по форме соответствующие нагреваемой колбе. Такие нагреватели изготовляют из высокоомной хромоникелевой проволоки, вплетенной в стеклоткань, которая при помощи специального замка укрепляется на колбе ([2], стр. 51). Применение этих нагревателей целесообразно, так как они устраняют опасность повреждения колбы и являются более экономичными. Этот способ особенно пригоден для больших колб (больше 1—2 *л*), для которых нагревание открытым пламенем уже не применимо и требовались бы бани относительно большого объема. Опасность пожара при этом способе нагрева меньше, чем при использовании обычных электронагревателей, так как сопротивление спирали нагревательной рубашки выбрано так, чтобы она не раскалялась докрасна. Кроме того, в случае взрыва нагревательная рубашка предотвращает разлет стеклянных осколков [21]. Нагревательную рубашку обычно используют вместе с регулирующим трансформатором (см. стр. 82) или реостатом (см. стр. 82), которые позволяют точно регулировать температуру нагреваемого вещества. Практически единственным ограничением для применения таких нагревательных рубашек является то, что в них невозможно осуществить нагрев выше 500°, т. е. выше температуры размягчения обычного стекла. Для более высоких температур, которые в общем требуются сравнительно редко, сконструированы нагревательные рубашки из кварцевого стекла.

Нагревательные рубашки применяют для нагрева не только колб, но и сосудов и трубок различной формы (например, колонки для перегонки). Для прямого нагрева используют также электрические погружаемые нагреватели, нагревательная спираль которых помещена в изолированную металлическую трубку. Такие нагреватели пригодны для нагревания бань при отгонке горючих растворителей.

Прямой нагрев паром (см. также стр. 68) применяется в так называемых паровых банях, которые рассматриваются в следующем разделе (см. стр. 101).

10. НАГРЕВАТЕЛЬНЫЕ БАНИ

Бани применяют во всех случаях, когда необходимо вести нагревание в течение длительного времени при определенной температуре. В зависимости от материала, применяемого в качестве теплоносителя, различают бани воздушные, паровые, жидкостные (водяные, масляные, глицериновые и т. д.), металлические, солевые, песчаные и т. д. ([2], стр. 65; [9], стр. 32; [13]).

10.1. Воздушные бани

Из всех материалов, используемых в банях, воздух обладает наименьшей теплопроводностью. Приблизительно правильно следующее отношение: теплопроводность газов в 20 раз меньше теплопроводности жидкостей, а теплопроводность жидкостей в 1000 раз меньше теплопроводности металлов. Таким образом, переход тепла от газа (например, от горячего воздуха) относительно мал. Если воздушную баню надо использовать для передачи больших количеств тепла, то необходимо нагревать ее до высокой температуры (большой температурный градиент). Однако с этим связана опасность

перегрева в местах, от которых тепло не отводится внутрь сосуда достаточно быстро (например, в местах, которые не смачиваются кипящей жидкостью). С этой точки зрения воздушные бани не пригодны для передач большого количества тепла (например, при перегонке больших объемов).

Простейшая *воздушная баня* представляет собой полый металлический цилиндрический сосуд, который нагревается газовым пламенем или электрическим нагревателем. Сверху в кастрюлю вставляют колбу, а промежуток между горлом колбы и краями кастрюли закрывают жестяным кольцом или асбестом. Изменяя интенсивность пламени, можно регулировать температуру бани (ее измеряют термометром) и поддерживать ее хотя бы приблизительно на постоянном уровне.

Очень часто в лаборатории в качестве воздушной бани применяют *воронку Бабо*. Колба опирается в этой воронке на полоски асбеста. Горизонтальная жестяная пластинка защищает колбу от открытого пламени. Горячие газы проходят снизу через щели между асбестовыми полосками и нагревают колбу. Помещая воронку Бабо в вертикальный жестяной или асбестовый цилиндр, можно добиться постоянной температуры бани. Сконструированы бани, целиком изготовляемые из термостойкого стекла, преимущество которых состоит в том, что они дают возможность следить за поведением нагреваемых веществ ([1], стр. 8). Воронки Бабо широко используют при перегонке высококипящих веществ.

Хорошо зарекомендовала себя на практике баня, в которой источником тепла является *сушильная лампа*. В этом случае применяют жестяной цилиндр без дна, так как дно заменяет верхняя часть лампы. Колбу целесообразно ставить на съемные жестяные кольца, при помощи которых подбирают отверстие по размерам колбы. Такая баня очень удобна для отгонки летучих растворителей; определенную температуру в этом случае можно поддерживать посредством реле. Если заменить сушильную лампу открытым электронагревателем, то получится эффективная воздушная баня, пригодная для перегонки высококипящих жидкостей.

10.2. Паровые бани

Удобная и простая паровая баня состоит из *металлической воронки*, сужающейся книзу в S-образную трубку для отвода конденсата и избыточного количества пара и снабженной трубкой в нижней части стенки для подвода острого пара (рис. 95). Нагреваемую колбу, завернутую в полотенце (чтобы колба могла плотно касаться стенок воронки), вставляют в воронку. Такая баня очень удобна для перегонки жидкостей, кипящих не выше 80°. В производственных и полузаводских условиях часто применяют *котлы с паровыми рубашками*. Жидкости часто также нагревают при помощи *паровых змеевиков*.

10.3. Водяные бани

Нагревание на водяной бане упоминается почти в каждой прописи и применяется либо при проведении самой реакции, либо при выделении продуктов упариванием, перегонкой (если продукты летучи) и т. д. Водяная баня пригодна для нагревания веществ почти до температуры кипения воды, т. е. до 100°, и для перегонки жидкостей, кипящих не выше 80°. Этиловый спирт (т. кип. 78°) и бензол (т. кип. 80°) перегоняются на водяной бане при нормальном давлении еще достаточно хорошо, если только в них не растворено большого количества других веществ. Если в прописи сказано, что «веще-

ство нагревается на водяной бане» и при этом не указана температура, то всегда имеется в виду кипящая водяная баня.

В лабораториях встречаются водяные бани различных типов. Воду в бане нагревают *газом, электричеством* или *паром*. Простейшей водяной баней является металлическая кастрюля. Специальные водяные бани представляют собой медные или латунные цилиндрические или конические сосуды, закрываемые сверху набором жестяных колец (их можно снимать по одному) и обычно имеющие устройство для *автоматического регулирования постоянного уровня воды*. Это устройство (рис. 96) основано на принципе сообщающихся сосудов, причем предусмотрено, чтобы вода в бане не охлаждалась вновь поступающей водой. *Электрические водяные бани* имеют электронагреватели, вмонтированные в дно или боковые стенки

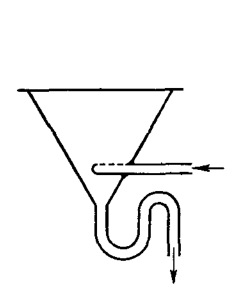


Рис. 95. Паровая баня.

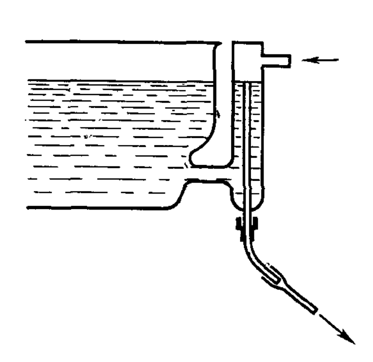


Рис. 96. Водяная баня с постоянным уровнем воды.

бань. Удобны электрические водяные бани с переключателем на четыре положения — 0, I, II и III, соответствующие различным интенсивностям нагрева.

Водяные бани, нагреваемые *паром*, применяют для перегонки больших количеств растворителей. Пар поступает прямо в воду через дырчатый змеевик и быстро доводит воду до кипения. С точки зрения безопасности такая баня гораздо более надежна, чем электрическая водяная баня.

Необходимо различать два типа нагрева на водяной бане: когда колба погружена в воду (таким путем достигается температура 100°) и когда колба воды не касается и нагревается только водяным паром (при этом достигается температура на несколько градусов ниже 100°).

Растворяя в воде различные вещества, особенно соли, можно значительно повысить температуру кипения. Так, например, насытив воду поваренной солью, можно поднять температуру кипения до 108°. Более высокая температура достигается при применении хлористого кальция, 50%-ный раствор которого (насыщенный раствор при 30°) кипит около 130°, а раствор, насыщенный при кипении (75%),— при 178°. Еще более высокие температуры бани могут быть достигнуты при помощи концентрированных растворов щелочей, которых, однако, из-за их высокой реакционной способности обычно не применяют. Указанные концентрированные растворы при охлаждении полностью затвердевают; в этом отношении они подобны расплавам солей, которые описаны выше. Растворы в качестве жидкостей для бань обладают тем недостатком, что они усиливают коррозию металлических стенок.

10.4. Масляные и парафиновые бани

Масляные бани применяют для нагрева примерно до 250°, а *парафиновые бани* — до 150—200°. Сосудом для масла чаще всего служит металлическая кастрюля или чашка; для маленькой бани пригоден и стакан из прочного стекла. Баню нагревают пламенем газовой горелки или электричеством. В качестве масла для бани чаще всего используют минеральное масло с высокой температурой воспламенения (около 300°). Наилучшими в этом отношении маслами являются масла, применяемые для смазки подшипников или для цилиндров паровых машин. Менее пригодно парафиновое (вазелиновое) масло, которое сильно дымит уже при температурах около 200°. Его преимущество состоит в прозрачности, поэтому его используют в небольших стеклянных банях при не слишком высоких температурах, когда необходимо следить за поведением нагреваемого вещества. При продолжительном применении парафиновое масло окрашивается в желтый или коричневый цвет и становится более вязким. Масло, используемое для достижения температур, превышающих 250°, со временем становится очень вязким, а в дальнейшем даже полутвердым при обычной температуре. Очевидно, что в каждой масляной бане через определенное время масло необходимо менять.

Для наполнения бань применяют также парафин (т. пл. $\sim$ 60°); его можно использовать для нагревания до 200°. Однако парафин со временем темнеет и при высоких температурах сильно дымит.

Целесообразно проводить нагревание до высоких температур на масляной бане под тягой, так как пары масла очень неприятны и при длительном вдыхании вредны. Необходимо строго следить за тем, чтобы в масляную баню, нагретую до высокой температуры, не попала нижекипящая жидкость, например вода. Уже от нескольких капель воды масло начинает сильно пениться, может разбрызгиваться и воспламениться. Особенно опасно, когда нагреваемая на масляной бане колба с нижекипящей жидкостью (например, со спиртом или бензолом) по какой-либо причине лопнет. Нижекипящая жидкость отгоняется из масла почти со скоростью взрыва, поэтому если баня нагревается газом, то пожар неизбежен. Вследствие этого настоятельно рекомендуется не перегревать баню. Для перегонки обычно достаточна температура бани на 30—40° выше температуры кипения перегоняемого вещества.

Если в холодную масляную баню попала вода, то такую баню можно сделать снова пригодной для работы, медленно нагревая ее до температуры, превышающей 100°; при этом вода постепенно испаряется, и баню можно снова использовать.

По окончании нагревания колбу вынимают из еще горячего масла для того, чтобы масло могло стечь со стенок, пока оно еще не стало вязким. Оставшееся на поверхности колбы масло снимают кусочками фильтровальной бумаги или ватой. Присохшие остатки масла легко снимаются кусочком ваты, смоченным в бензоле. Этим же способом можно очистить колбу от остатков сажи, осевшей на ее поверхности при нагреве прямым светящимся пламенем.

Необходимо напомнить об опасности, возникающей при переполнении бани маслом. Следует всегда иметь в виду, что масло при нагревании несколько расширяется, поэтому избыток масла при нагревании может перелиться через край и воспламениться.

10.5. Другие виды жидкостных бань

Заслуживают упоминания *глицериновые бани*, которые можно нагревать не выше 200—220°, так как при этой температуре глицерин начинает разлагаться с образованием акролеина.

Серная кислота также используется в качестве жидкости для бань, главным образом в приборах для определения температур плавления. Ее можно нагревать до 250—280°. При более высокой температуре кислота начинает сильно дымить.

В литературе приводятся различные другие жидкости, рекомендуемые для бань (особенно в приборах для определения температур плавления). К ним относятся, например, *эвтектическая смесь дифенилового эфира* и *дифенила* (так называемый даутерм А) [27] или *силиконовые масла*, которые не вызывают коррозии, бесцветны, обладают высокой термостойкостью, негигроскопичны, очень мало токсичны и не имеют запаха [25].

Эгли [2] в качестве жидкой среды для бань рекомендует *этиленгликоль* (область применения от —10 до 180°, растворяется в воде, не вызывает коррозии), *триэтиленгликоль* (область применения от 0 до 250°, также растворим в воде), *тетракрезилсиликат* (область применения от 20 до 400°, неядовит, не вызывает коррозии) и ряд других жидкостей.

10.6. Солевые бани

Для нагревания до температур, превышающих 300°, используют расплавленные соли или их смеси. Чаще всего в *солевых банях* применяют эквимолярную смесь нитрата натрия (48,7%) и нитрата калия (51,3%) с т. пл. 219°. В отдельности оба нитрата плавятся значительно выше (нитрат натрия при 312°, а нитрат калия при 308°). Баня применима в интервале температур от 230 до 500°. При работе с ней приборы необходимо изготовлять из хорошего стекла. Колбу погружают в расплав, имеющий температуру около 230°; по окончании работы ее следует вынуть из еще горячего расплава, прежде чем он затвердеет. Солевые бани сначала нагревают с одного края для того, чтобы расплав, обладающий большим термическим коэффициентом расширения, мог выходить через боковой канал. В противном случае горячий расплав может выплеснуться, что приведет к тяжелым ожогам.

Более удобна солевая баня, состоящая из смеси 40% нитрита натрия, 7% нитрата натрия и 53% нитрата калия. Эта смесь плавится уже при 142° и пригодна для температур от 150 до 500°. Недостаток этой бани состоит в том, что при высоких температурах смесь постепенно окисляется.

Другие соли менее пригодны, так как обладают слишком высокими температурами плавления ($MgCl_2$ 712°, Na_2CO_3 850°, $CaCl_2$ 765°, KCl 770°, NaCl 800° и т. д.).

10.7. Металлические бани

Эти бани предназначены для тех же целей, что и солевые бани. В качестве материалов используют низкоплавкие сплавы, например *сплав Вуда* (50% Bi, 25% Pb, 12,5% Sn и 12,5% Cd) с т. пл. 65,5° или *сплав Розе* (50% Bi, 25% Pb и 25% Sn) с т. пл. 94°. Преимущество этих бань по сравнению с солевыми состоит в том, что указанные сплавы обладают сравнительно низкой температурой плавления. Сплав свинца и олова (1 : 1) этим преимуществом уже не обладает, так как плавится при 225° (при соотношении тех же ком-

понентов, равном 1 : 2, температура плавления сплава равна 180°). Свинец, плавящийся при 327°, можно использовать при температурах от 350 до 800°.

Высокая теплопроводность металлов способствует очень быстрой передаче тепла от металлических бань. Их используют главным образом для нагревания небольших колб; сосудом для бани может служить железная чашка. По окончании нагрева колбу вынимают из еще горячего сплава, прежде чем он затвердеет.

10.8. Песчаные бани

В железную чашку, дно которой покрыто тонким слоем *мелкозернистого песка*, помещают нагреваемую колбу и засыпают ее со всех сторон песком. Баню нагревают газовой горелкой (предложена также песчаная баня с электронагревом [35]).

Песчаные бани прогреваются неравномерно, вследствие чего при работе с ними очень трудно поддерживать даже приблизительно постоянную температуру. Поэтому применять песчаные бани в органической лаборатории не рекомендуется.

Вместо песка предлагались также *железные опилки* и *чешуйчатый графит*, который хорошо проводит тепло и главное не царапает колбы.

ЛИТЕРАТУРА

Обзорные работы

1. Bernhauer K., Einführung in die organisch-chemische Laboratoriumstechnik, 3 und 4 Aufl., Springer, Wien, 1944.
2. Egly R. S., Heating and Cooling, в книге «Technique of Organic Chemistry», Weissberger A. (ed.), vol. III, p. 1—98, Interscience Publ., New York, 1950.
3. Физер Л., Современные методы эксперимента в органической химии, Госхимиздат, М., 1960.
4. Гаттерман Л., Виланд Г., Практические работы по органической химии, Госхимтехиздат, Л., 1932.
5. Hodgman C. D., Handbook of Chemistry and Physics, 2 ed., p. 1812.
6. Houben J., Die Methoden der organischen Chemie, Stuttgart, 1952.
7. Касаткин А. Г., Основные процессы и аппараты химической технологии, 7-е изд., Госхимиздат, М., 1960.
8. Lange N., Kolorimetrische Analyze, Verlag Chemie, Berlin, 1941.
9. Lukeš R., Wichterle O., Petrů F., Hudlický M., Základy preparativní organické chemie, Technicko-vědecké vydavatelství, Praha, 1951.
10. Macků B., Novák V., Nachtikal F., Základy praktické fyziky, Brno, 1939.
11. Perry J. H., Chemical Engineer's Handbook, 2 ed., McGraw-Hill, New York and London, 1941, p. 2627.
12. Прянишников Н. Д., Практикум по органической химии, 3-е изд., Госхимиздат, М.— Л., 1952.
13. Protiva M., Jílek J. O., Základy pracovní techniky v organicko-chemické laboratoři, Průmyslové vydavatelství, Praha, 1953.
14. Стуртевант Д. М., Измерение температуры в книге «Физические методы в органической химии» под ред. Вайсбергера А., т. II, стр. 9—40, ИЛ, М., 1952.
15. Стуртевант Д. М., Регулирование температуры в книге «Физические методы в органической химии» под ред. Вайсбергера А., т. II, стр. 41—68, ИЛ, М., 1952.
16. Веселовский В. С., Шманенков И. В., Носачев Е. В., Нагревательные приборы в лабораторной практике, Госхимиздат, М.— Л., 1951.
17. Вейганд К., Методы эксперимента в органической химии, ИЛ, М., 1950.
18. Wittenberg W., Chemische Laboratoriumstechnik, Springer, Wien, 1945.

Оригинальные работы

19. Beatty C., Science, **103**, 235 (1946).
20. Brown J. B., Stoner G. G., J. Am. Chem. Soc., **59**, 4 (1937).

21. Cook N. C., Whitmore F. C., Chem. Eng. News, **23**, 2394 (1945).
22. Finnegan W. G., частное сообщение.
23. Friedrichs F., Z. angew. Chem., **33**, 28 (1920).
24. Haller J., Chem. Ztg., **55**, 267 (1931).
25. Hartwell J. L., Anal. Chem., **20**, 374—376 (1948).
26. Henne A. L., De Witt E. G., J. Am. Chem. Soc., **70**, 1548 (1948).
26a. Hurd Ch. D., Meinert R. N., Org. Syntheses, Coll. Vol. II, p. 541.
27. Kamlet J., Science, **95**, 308 (1942).
28. Killeffer D. H., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **3**, 386 (1931).
29. Michel F., Z. angew. Chem., **25**, 28 (1913).
30. Othmer D. F., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **1**, 153 (1929).
31. Ruff O., Fischer G., Ber., **35**, 429 (1903).
32. Ruh E. L., Conklin G. E., Curran J. E., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **17**, 451 (1945).
33. Scott N., J. Research Natl. Bur. Standards, **25**, 459 (1940); Research Paper № 1339.
34. Schirm E., Z. angew. Chem., **25**, 1225 (1912).
35. Smith G. F., J. Chem. Education, 7, 1915 (1930).
36. Stainsailer I., Chem.-Ztg., **43**, 10 (1919).
37. Stolzenberg H., App. 3,243; Chem. Zentr., **1908**, II, 277.
38. West E. S., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **2**, 199 (1930).
39. Wikoff H. L., Cohen B. R., Grossmann M. I., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **12**, 92 (1940).
40. Yip J. S., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **13**, 107 (1941).

ГЛАВА **V**

М. ГУДЛИЦКИЙ

Работа при повышенном давлении

1. ВВЕДЕНИЕ

В лабораториях органической химии часто приходится проводить работы при повышенном давлении. Так, фильтрование сильно летучих жидкостей при повышенном давлении более выгодно, чем фильтрование с отсасыванием (см. гл. VII). В некоторых случаях перегонка низкокипящих жидкостей при повышенном давлении дает лучшие результаты, чем перегонка при атмосферном давлении (см. гл. XI). Иногда при повышенном давлении приходится работать потому, что при температуре реакций реагирующие компоненты имеют большую упругость паров. Этот случай «вынужденной» работы под давлением встречается в лабораториях чаще всего. При работе с газами (водородом, кислородом, хлором) повышенное давление используют в тех случаях, когда в реакционной смеси необходимо поддерживать высокую концентрацию газов, например при гидрировании.

Аппаратуру для работы при повышенном давлении подбирают в зависимости от давления, количества реагирующих веществ и их свойств.

2. РАБОТА ПОД ДАВЛЕНИЕМ В СТЕКЛЯННЫХ СОСУДАХ

Стекло не очень удобный материал для изготовления аппаратуры, работающей под давлением. Его прочность при растяжении примерно в 10 раз меньше прочности при сжатии и составляет только 7—9 *кг/мм*² (у различных сортов стали 30—180 *кг/мм*²). Другим недостатком стекла является его хрупкость, которая обусловливает непрочность стекла при ударе и при неравномерном охлаждении. Вследствие этого применение стекла для работ при повышенном давлении весьма ограничено.

2.1. Запаянные трубки

При рабочем давлении ниже 10 *ат* обычно употребляют не слишком тонкостенные трубки диаметром до 10 *мм*. При работе под более высоким давлением используют специальные толстостенные трубки из прочного тугоплавкого и термостойкого стекла, выдерживающего давление в несколько десятков атмосфер.

Чистую и сухую стеклянную трубку запаивают на одном конце так, чтобы дно трубки было везде одинаковой толщины (см. гл. I, стр. 15). Заполнять трубку веществом следует так, чтобы не загрязнить верхний конец трубки, который потом будет запаян. Для этого жидкости наливают

внутрь трубок при помощи стеклянной воронки, а для насыпания твердых веществ применяют бумажную воронку (рис. 97, *а*).

После наполнения трубки запаивают (стр. 15). Для работы под давлением удобно проводить запаивание таким образом, чтобы трубка заканчивалась толстостенным капилляром длиной несколько сантиметров, как это показано на рис. 97, *б*.

Если в трубку запаивают легколетучую или горючую жидкость (например, безводный аммиак или эфир), то верхний конец трубки лучше вытягивать в капилляр перед наполнением трубки и наполнять ее при помощи воронки с длинным концом, изготовленной из пробирки (рис. 97, *в*). Это сокращает время заплавления трубки и уменьшает вероятность того, что летучее вещество будет выброшено из трубки или что загорятся его пары.

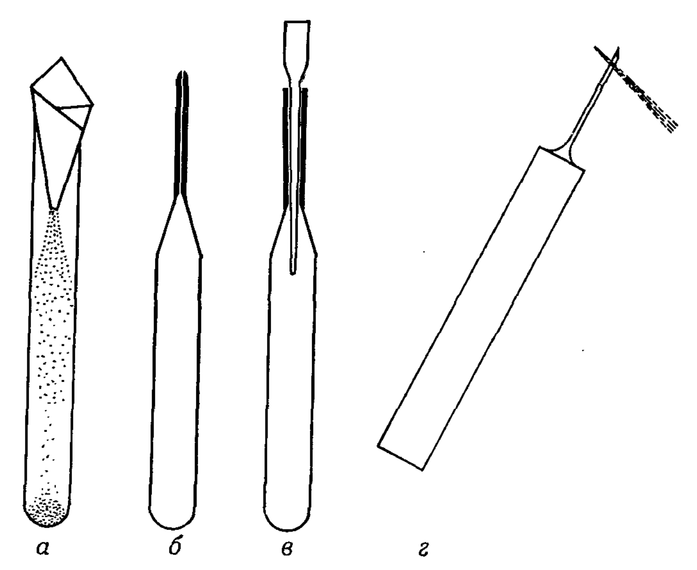


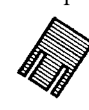
Рис. 97. Трубки для работы под высоким давлением.

а — загрузка твердого вещества в трубку; *б* — запаянная трубка для работы под высоким давлением; *в* — трубка, подготовленная к заполнению летучей жидкостью; *г* — открывание трубки.

Давление, которое устанавливается в трубке после окончания реакции, может быть снижено, если эвакуировать трубку перед запаиванием. Если наполняющая трубку жидкость высоколетуча, то при запаивании трубку охлаждают сухим льдом.

После запаивания конец трубки постепенно охлаждают в пламени. По соображениям безопасности при проведении реакции под давлением рекомендуется принять меры предосторожности на случай взрыва. Поэтому запаянную трубку помещают перед началом нагрева в металлическую оболочку. Трубку обертывают асбестом, чтобы она не могла свободно перемещаться в этой оболочке. Трубку вместе с предохранительной оболочкой нагревают в вертикальном или наклонном положении на бане или непосредственно пламенем горелки. Для нагревания трубок, рассчитанных на высокое давление, удобна *специальная печь*, изображенная на рис. 98. Она обогревается газовой горелкой, температура нагревания контролируется термометром. Печь снабжена тяжелой железной крышкой, подвешенной на шарнире.

Во время нагрева манипулировать с трубкой категорически воспрещается. Трубку можно вскрыть только после полного охлаждения. При этом ее не вынимают из предохранительной оболочки, а только выдвигают оттянутый конец. Капилляр помещают в пламя стеклодувной горелки — сначала в светящую часть пламени, а затем в острое пламя. Капилляр размягчается в одном месте, и, если в трубке имеется давление, газ выходит через отверстие, образующееся в размягченном стекле. Теперь, когда точно известно, что в ампуле не осталось газа под давлением, можно надрезать конец ампулы ножом для стекла и отломить его (рис. 97, г). Иногда по окончании реакции в трубке возникает вакуум. Это легко заметить благодаря тому, что размягчившаяся часть стекла вдавливается внутрь трубки.



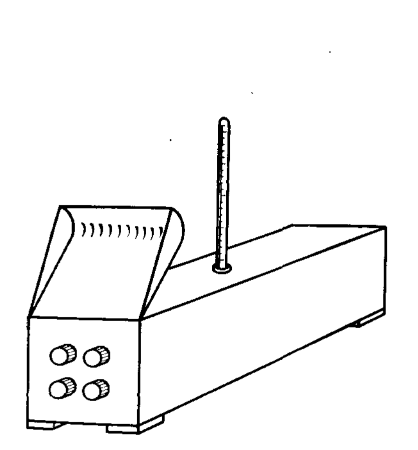


Рис. 98. Печь Гаттермана для нагревания трубок при работе под давлением.

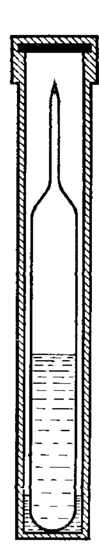


Рис. 99. Стеклянная трубка для работы под давлением, помещенная в стальную трубку Ульмана.

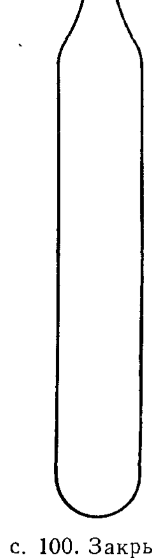


Рис. 100. Закрывающаяся трубка для работы под давлением.

1 — стеклянная оливка; 2 — металлическая насадка; 3 — гайка с нарезкой; 4 — запирающая гайка.

Такую трубку можно спокойно вскрывать, отрезая ее верхнюю часть. При аккуратной и экономной работе можно в одной трубке провести последовательно несколько реакций под давлением.

К числу реакций, проводимых описанным выше способом, относятся, например, реакции с водным аммиаком, хлористым, бромистым и иодистым водородом при высоких температурах, так как из открытых сосудов газы улетучиваются и их концентрация в реакционной среде оказывается недостаточной для протекания реакции. Кроме того, под давлением проводят некоторые реакции дегидрирования (дегидрирование палладием, серой, селеном), которые требуют нагревания до температур, превышающих температуры кипения реагирующих веществ. Примером работы в запаянных трубках является также восстановление по Кижнеру — Вольфу. При работе с небольшими

количествами в некоторых случаях удобнее проводить реакцию в запаянной трубке, а не в открытой аппаратуре. Наконец, в трубках, выдерживающих давление, проводят определение галогенов и серы в органических соединениях по методу Кариуса (поэтому толстостенные трубки иногда называют трубками Кариуса).

Особого упоминания заслуживают так называемые *трубки Ульмана*, которые позволяют работать со стеклянными трубками при давлении до 100 *ат*. Трубка Ульмана представляет собой стальной цилиндр, снабженный нарезкой и навинчивающейся крышкой с оловянным или медным уплотнением. В стальной цилиндр помещают запаянную толстостенную стеклянную трубку и наливают в него жидкость, которая при температуре нагревания имеет упругость паров того же порядка, что и ожидаемое давление внутри стеклянной трубки. Как правило, для заполнения трубок Ульмана употребляют петролейный эфир. Давление, возникающее при нагревании жидкости в стальном цилиндре, противодействует давлению в стеклянной трубке (рис. 99), вследствие чего стекло фактически испытывает лишь незначительную разность давлений.

2.2. Сосуды, выдерживающие давление

Проведение реакций под давлением в запаянных трубках сопряжено с тем неудобством, что при этом нельзя контролировать изменение состава реакционной смеси в процессе реакции. Если в трубке возникает давление, то во время опыта его нельзя ни измерить, ни сбросить, выпустив образующиеся при реакции газы. Невозможно также следить за ходом реакции, отбирая на разных стадиях процесса образцы для анализа. Каждый раз, прежде чем вскрыть стеклянную трубку, ее необходимо охладить до комнатной температуры. Для продолжения опыта трубку приходится вновь запаивать и постепенно нагревать ее до необходимой температуры. Это, в лучшем случае, связано с потерей времени и значительно осложняет течение и контроль реакции.

Для работы в стеклянных трубках при давлении до 15 *ат* разработана специальная аппаратура, позволяющая измерять и регулировать давление, а также отбирать образцы в процессе реакции (рис. 100).

Стеклянная ампула снабжается оливкой *1*, на которую надета резиновая трубка и сверху специальная металлическая насадка *2*, в нижней части которой имеется четыре продольных надреза. Насадка надевается на конец стеклянной ампулы и затягивается гайкой *3*. Гайка стягивает нижнюю разрезанную часть насадки и благодаря этому закрепляет насадку на горле ампулы. Трубка закрывается гайкой *4*, которая навинчивается на верхнюю нарезную часть насадки. Под гайкой имеется резиновое уплотнение. Через отверстие в гайке *4* можно ввести иглу для инъекций, проткнуть ею резиновое уплотнение и затем либо измерить давление в ампуле при помощи манометра, либо выпустить газ из ампулы, либо, наконец, отобрать необходимое количество реакционной смеси посредством шприца. Отверстие, образующееся при проколе иглой, затягивается благодаря упругости уплотнительного материала. Нарезные насадки могут быть изготовлены из металлов или пластмасс.

Для работы с большими количествами веществ (более 100 *мл*) удобны *склянки, выдерживающие давление*. При работе с такими склянками давление не должно превышать 5—10 *ат*.

Склянки закрывают специальными устройствами с резиновыми уплотнениями, подобными тем, которые употребляют для закрывания бутылок с газированной водой, или резиновыми пробками, притянутыми к горлу так, как показано на рис. 101, *а*.

В большинстве случаев можно с успехом использовать бутылки от шампанского. Более совершенны специальные грушевидные колбы, рассчитанные на повышенное давление (рис. 102).

Если склянку, находящуюся под давлением, нагревают на кипящей водяной бане, то в баню нельзя доливать холодную воду, так как склянка может взорваться. Если в распоряжении нет бани с постоянным уровнем

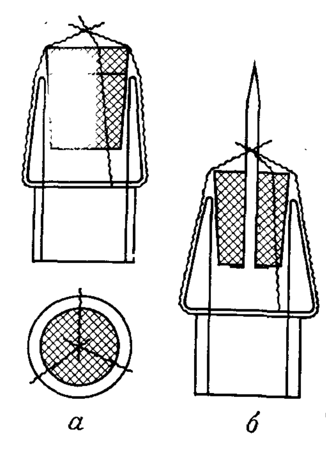


Рис. 101. Закупоривание сосудов для работы под давлением.

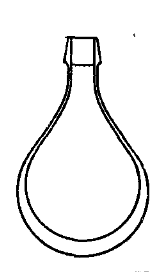


Рис. 102. Круглодонная колба для работы под давлением.

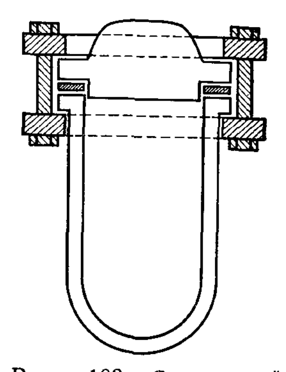


Рис. 103. Стеклянный автоклав.

воды, то следует доливать только кипящую воду. По соображениям безопасности склянки при нагревании оборачивают проволочной сеткой или тряпкой. В склянках, рассчитанных на давление, нельзя проводить операции, в ходе которых происходит образование значительного количества газа, так как вследствие наличия остаточного давления при открывании склянок могут произойти несчастные случаи. Если не известно, сохранится ли давление в склянке после проведения реакции, то пробку снабжают капилляром, который можно вскрыть способом, описанным выше для вскрывания запаянных трубок (рис. 101, *б*).

2.3. Стеклянные автоклавы

Реакции, не сопровождающиеся образованием газов, можно и при довольно высоких давлениях проводить в специальных толстостенных *стеклянных автоклавах*. Такие автоклавы снабжают хорошим уплотнением и закрывают крышкой, которая притягивается к корпусу автоклава при помощи фланца и болтов (рис. 103).

3. РАБОТА ПОД ДАВЛЕНИЕМ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОСУДАХ

Металлические автоклавы представляют собой специальные сосуды для работы при высоком давлении. Они более безопасны и надежны, чем стеклянные, и позволяют проводить такие операции, которые невозможно осуществить в стеклянных сосудах, как, например, пропускание газа под давлением или отбор проб в процессе опыта.

Автоклав состоит из реакционного сосуда и арматуры, к которой относятся крышка, винты, уплотнения, вентили, манометр, устройство для перемешивания, а иногда еще и трубки для ввода газов и обратный холодильник. Ниже приведено описание отдельных составных частей аппаратуры, рассчитанной на высокое давление, а также особенности работы автоклавов, их обслуживания, способы нагревания, наполнения, герметизации, отбора проб, правила выгрузки вещества и очистки аппаратуры.

3.1. Автоклавы

Автоклавы имеют, как правило, цилиндрическую форму с горизонтальным или выпуклым дном (рис. 104). Толщина стенок зависит от давления, на которое рассчитан автоклав, и от материала, из которого он изготовлен. Автоклавы делают из высококачественных сортов стали с большой механической прочностью. В связи с небольшой химической стойкостью

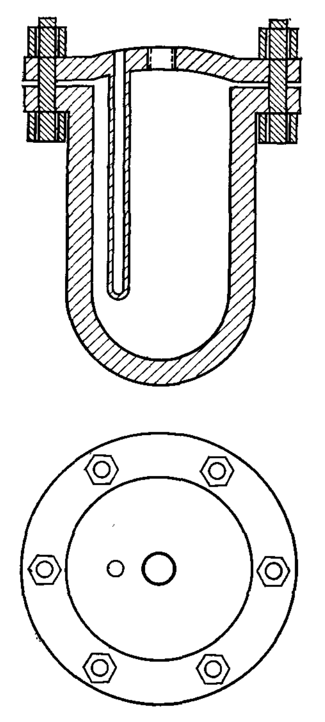


Рис. 104. Автоклав в разрезе и вид сверху.

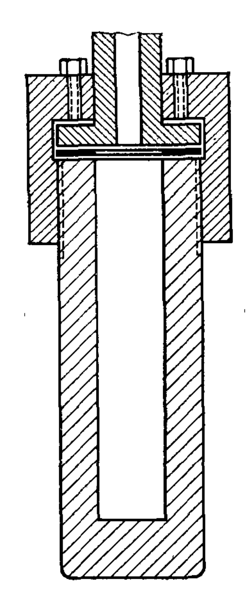


Рис. 105. Автоклав в разрезе.

стали зачастую используют другие металлы и специальные нержавеющие сорта стали. Предохранение стального автоклава от коррозии при помощи вкладок из меди, никеля, нержавеющей стали или серебра сопряжено с определенными недостатками, как, например, с худшей теплопередачей через стенки и повышенной взрывоопасностью. Стальные эмалированные автоклавы или автоклавы, покрытые внутри слоем пластмассы (тефлона), в лабораториях употребляют редко.

Верхняя часть реакционного сосуда снабжена фланцем, к которому при помощи болтов и гаек притягивается крышка. У небольших лабораторных автоклавов в некоторых случаях вся крышка закрепляется винтами, ввернутыми в корпус автоклава (рис. 105).

3.2. Крышки автоклавов

Крышки автоклавов изготовляют из того же материала, что и сам автоклав, и они имеют различную форму в зависимости от того, каким способом они прикрепляются к автоклаву. Простая фланцевая крышка (рис. 104) имеет в средней части большое отверстие, снабженное резьбой, на которую наворачивают арматуру, а по окружности ряд меньших отверстий для крепежных болтов. Другой тип крышки представляет собой обыкновенный круглый диск, прикрепляемый к автоклаву болтами с большими накидными гайками (рис. 105).

Крышки автоклавов часто снабжают гильзами для термометров или термопар.

3.3. Уплотнения

Крышка автоклава должна возможно плотнее прилегать к самому автоклаву, для того чтобы не было утечки газа при высоких рабочих температурах и давлениях. В тех случаях, когда автоклав снабжен крышкой с коническим шлифом, нет необходимости помещать уплотнение между крышкой и автоклавом, так как герметичность достигается пришлифованными частями крышки (рис. 106, *а*). Другой вид пришлифованной крышки изображен на рис. 106, *б*.

Как правило, однако, между крышкой и автоклавом помещают *прокладки* из мягких металлов. Для работ при низких температурах и низких

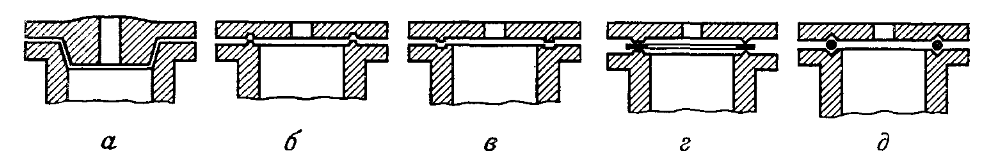


Рис. 106. Уплотнения автоклавов.
а и *б* — пришлифованные крышки; *в*, *г* и *д* — другие уплотнения автоклавов.

давлениях можно использовать прокладки из олова; при высоких давлениях и высоких температурах необходимы более твердые металлы: медь, никель, железо и дюралюминий.

Как правило, уплотняющие прокладки вырезают в виде колец, размеры которых определяются размерами уплотнительных дорожек на крышках автоклавов. Иногда герметичность достигается благодаря наличию двух кольцевых заостренных выступов на крышке и фланце автоклава (рис. 106, *г*). Реже для уплотнения служит кольцо, вложенное в кольцевой паз крышки и фланца (рис. 106, *д*).

Остальные части аппаратуры для высокого давления, которые соединяются на резьбе, уплотняются оловянными или медными шайбами соответствующего размера.

3.4. Вентили

Автоклавы снабжают *игольчатыми вентилями*, изготовленными чаще всего из стали или нержавеющей стали, реже из бронзы или никеля. Схема игольчатого вентиля приведена на рис. 533 (стр. 620).

Седло и конус вентиля тщательно притираются друг к другу, так что при затягивании вентиля достигается полная герметичность. Не рекомендуется сильно затягивать вентиль, так как притертые поверхности могут при этом деформироваться и вентиль начнет подтекать. Другой причиной подтекания вентиля может быть коррозия на уплотняющих поверхностях. Поэтому вентили необходимо время от времени разбирать и очищать все доступные поверхности. Если шлифовка поверхностей седла и конуса вентиля нарушена, то их нужно снова пришлифовать. Ось вентиля уплотняется прокладкой, обычно в виде кружка из пластмассы или асбестового шнура, смазанного маслом и графитом. Этот шнур оборачивают вокруг оси и сжимают накидной гайкой. Негерметичность около оси вентиля устраняют подтягиванием гайки, что можно делать и в процессе опыта. Негерметичность самого вентиля, которая приводит к утечке газа, устранить во время работы нельзя. Поэтому перед каждым опытом проводят испытание автоклавов на герметичность (см. ниже).

Вентили приворачиваются либо непосредственно к крышке автоклава, либо к Т-образной трубке, которую присоединяют к автоклаву. К этой трубке, кроме вентиля, обычно присоединяют манометр.

3.5. Манометры

Выбор *манометров* для автоклавов определяется природой химических реагентов, с которыми они находятся в контакте во время работы под давлением. За исключением работ с аммиаком, при которых следует употреблять железные манометры, в большинстве случаев можно работать с обычными бронзовыми манометрами.

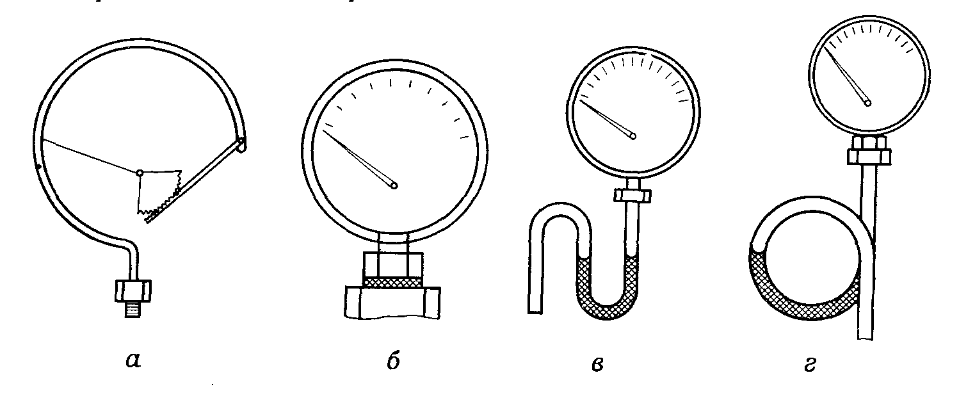


Рис. 107. Манометры.
а — схема манометра Бурдона; *б* — уплотнение манометра; *в, г* — жидкостные затворы манометров.

Манометры конструируют по принципу *трубки Бурдона*, схематически изображенной на рис. 107, *а*. Трубка распрямляется под давлением, и ее перемещение при помощи зубчатого механизма передается на указатель давления, шкала которого градуируется по эмпирическим данным.

При работе под давлением манометры должны быть подобраны так, чтобы шкалы манометра хватило на случай неожиданного повышения давления во время реакции. С другой стороны, целесообразно применять манометры, испытанные на меньшее давление, чем то, на которое был испытан автоклав. В случае опасности избыточное давление может быть сброшено за счет разрыва манометрической трубки, которая, таким образом, выполняет функции предохранительного вентиля и предотвращает взрыв самого автоклава.

Манометры приворачивают к автоклавам при помощи специальных трубок. Уплотнение достигается оловянными или медными прокладками,

помещаемыми под гайки манометров (рис. 107, *б*). При работе с корродирующими газами следует предохранять манометрическую трубку от контакта с газом. Одна из возможностей для этого заключается в наполнении самой манометрической трубки маслом (так, чтобы в ней не было воздушных пузырьков). Конец трубки закрывают тонкой металлической мембраной. Благодаря незначительной сжимаемости жидкости давление газа на мембрану передается на манометрическую трубку. Классическая петля или трубка U-образной формы, наполненные жидкостью (рис. 107, *в*, *г*), себя не оправдали, так как газ проходит через жидкость и попадает в манометрическую трубку.

Перед опытом рекомендуется прочистить подводящую трубку манометра. Манометры необходимо смазывать и время от времени проверять.

3.6. Трубки для подвода газов

Для введения газов в наполненный и закрытый автоклав, находящийся под давлением, его присоединяют к источнику газа (компрессору или баллону) при помощи *подводящих трубок* или *капилляров*. Последние чаще всего изготовляют из меди, отличающейся от других металлов мягкостью и обратимой деформируемостью. К концу медной трубки приваривают металлическую насадку, которую при помощи накидной гайки плотно прикрепляют к вентилю баллона или автоклава (рис. 108, *а*).

Другой способ уплотнения медной трубки, присоединенной к вентилю, заключается в «развальцовывании» ее конца у выхода вентиля при помощи накидной гайки (рис. 108, *б*). Выходная трубка вентиля и внутренняя поверхность накидной гайки должны иметь конусообразную форму с одной и той же конусностью.

Неподвижные и качающиеся автоклавы можно наполнять и во время эксплуатации, если подводящая медная трубка достаточно длинна и достаточно тонка для того, чтобы выдерживать деформацию при перемещении автоклава.

Другие детали арматуры автоклавов, как, например, рассчитанные на высокое давление обратные холодильники, употребляют лишь в редких случаях.

3.7. Перемешивание

Содержимое автоклавов можно перемешивать либо при помощи мешалки, либо перемещением самого автоклава. Первый способ обычно применим в случае автоклавов низкого давления и автоклавов больших размеров, второй — при работе с большинством лабораторных автоклавов, рассчитанных на высокое давление.

Вал *мешалки автоклава* уплотняют так же, как ось вентиля (см. выше). В связи с большим трением и связанным с ним нагреванием необходимо охлаждать водой материал, уплотняющий вал мешалки. При работах под высоким давлением обычно между уплотнением вала мешалки и самим валом пропускают ток инертного газа (гелий, азот) под тем же давлением, которое поддерживается в автоклаве. Это позволяет предупредить утечку газа из автоклава в случае неплотности прокладки вала мешалки (рис. 109).

В некоторых автоклавах применяют магнитные мешалки, которые не требуют уплотнения и не имеют подвижных частей (рис. 110).

В лабораторных автоклавах перемешивание часто осуществляется за счет перемещения автоклава. *Вращающиеся автоклавы* снабжаются привод-

ным кольцом, которое приводится в движение от мотора с низким числом оборотов. Эти автоклавы помещают на специальные станки, которые позволяют осуществлять вращение в горизонтальном или слегка наклонном положении (см. рис. 116). Для повышения эффективности перемешивания в автоклавы помещают шары или другие предметы.

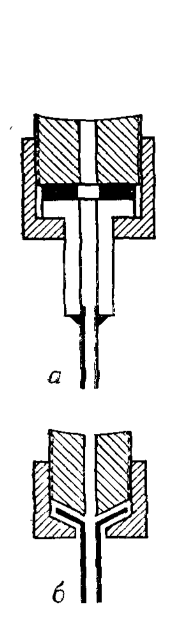


Рис. 108. Присоединение капилляра для подачи газов под давлением к вентилю.

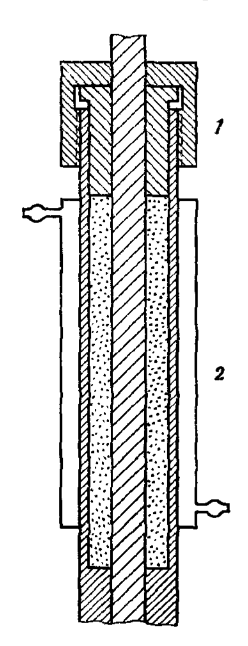


Рис. 109. Уплотнение вала мешалки автоклава.
1 — накидная гайка; 2 — рубашка для водяного охлаждения.

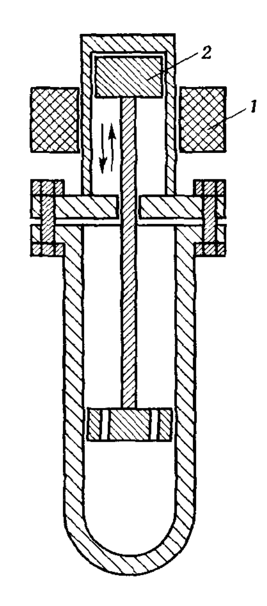


Рис. 110. Автоклав с магнитной мешалкой.
1 — магнит; 2 — якорь.

Качающиеся автоклавы укрепляют на горизонтальной оси (см. рис. 117). К качающимся автоклавам могут быть присоединены трубки для подачи газов, что особенно удобно при гидрировании и других операциях, связанных со значительным потреблением газов.

3.8. Нагревание

Стальные (неподвижные) автоклавы нагревают при помощи *бань*. Обогрев до невысоких температур удобно производить паром; паровой обогрев применяют также для автоклавов, снабженных двойными стенками. Небольшие автоклавы можно нагревать на масляной или парафиновой бане.

Однако чаще всего употребляют непосредственный *газовый* или *электрический нагрев автоклавов*. Первый применяют для вращающихся автоклавов, второй — для качающихся. Для осуществления электрического обогрева автоклав снабжают нагревательной спиралью или обогревательной рубашкой. Хотя размер последней выбирают так, чтобы она возможно плотнее прилегала к автоклаву, теплопередача при этом способе нагревания незначительна. При всех других способах нагревания следует учитывать, что большая теплоемкость автоклава значительно замедляет

нагрев. В тех опытах, когда необходимо точно поддерживать определенную температуру, следует нагревать автоклав очень медленно, что связано с большой затратой времени. Быстрый нагрев до высокой температуры, а также быстрое охлаждение приводят к порче автоклава.

3.9. Работа с автоклавами

Реакции, проводимые под высоким давлением, такие, как гидрирование, нитрование, алкилирование и т. п., различаются лишь в деталях. В связи с этим ниже излагаются общие основные правила работы с автоклавами, которые одинаковы для большинства реакций, протекающих под давлением.

Каждый новый автоклав подвергают специальным испытаниям. Для этого используют жидкость (воду или масло), низкая сжимаемость которой предотвращает расширение при неожиданном уменьшении давления и позволяет проводить испытания в безопасных условиях. Давление, при котором испытывают автоклав, должно быть в 1,5 раза больше максимального давления, допустимого для работы с данным автоклавом (плюс 1 *ат*). Так, если автоклав предназначен для работы при 500 *ат*, он должен быть гидравлически испытан при 751 *ат*.

Перед каждым опытом или перед каждой серией опытов необходимо испытывать автоклав на герметичность. Для этого автоклав наполняют под давлением газом, например азотом или двуокисью углерода. Удобно также поместить в автоклав перед его герметизацией кусок сухого льда. В больших автоклавах неплотности обнаруживают по выделению пузырьков газа в местах соединения, смоченных мыльной водой. Небольшие автоклавы просто погружают в сосуд с водой. Негерметичность автоклавов обнаруживается по выделению пузырьков газа.

Для работы автоклав, как правило, наполняют не более чем на половину или две трети свободного объема.

Наиболее простой автоклав — стальную бомбу (см. рис. 99 и 113) — закрывают затягиванием гайки, снабженной уплотнением. Большинство автоклавов герметизируют, затягивая крышку болтами.

Автоклав, изображенный на рис. 111, герметизируют затягиванием одного центрального болта; автоклав, изображенный на рис. 104,— при помощи 6 болтов с гайками. Болты сначала заворачивают свободно, а затем затягивают до конца при помощи гаечных ключей. Использовать для этой цели накидные ключи запрещается. Другой способ герметизации автоклавов изображен на рис. 105. На автоклав наворачивают гайки с крышкой и крышку прижимают к прокладке при помощи болтов с накидными гайками.

Если необходимо подавать в автоклав газ под давлением, то к вентилю автоклава присоединяют трубку, рассчитанную на давление. Трубку присоединяют к газовому баллону и, открывая вентили баллона и автоклава, подают необходимое количество газа. После этого оба вентиля снова закрывают и трубку отсоединяют. Трубку для подачи газов не отсоединяют в том случае, если необходимо периодически или непрерывно подавать газ в процессе реакции.

Подготовленный таким образом автоклав помещают в специальную подставку, которая позволяет осуществлять вращение и нагревание автоклава. Температуру контролируют при помощи термометра или термопары, помещенной в гильзу для термометра, которой снабжаются автоклавы (рис. 104). Преимущество термопары или дистанционного ртутного термометра заключается в том, что они позволяют следить за температурой,

находясь в безопасном удалении. Контроль давления также можно осуществить на расстоянии. Иногда необходимо контролировать не только температуру и давление, но и изменение состава реакционной смеси. С этой целью с помощью редукционного вентиля производят периодический отбор проб. Такой вентиль позволяет также подавать или выпускать газ во время работы автоклава.

По окончании реакции автоклаву дают охладиться. Затем через вентиль выпускают газ, и если манометр не показывает больше давления, то автоклав можно открыть. Если же после полного открывания вентиля давление не уменьшается, то это означает, что засорен вентиль или испорчен манометр. В этом случае крышку автоклава надо постепенно освободить

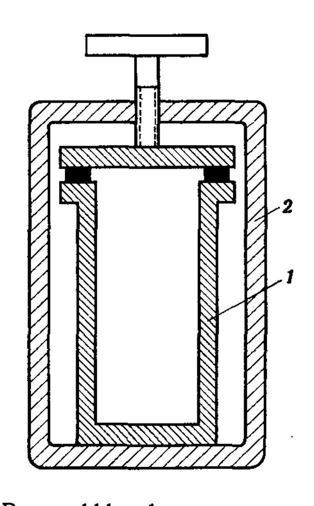


Рис. 111. Автоклав с одним уплотняющим болтом.
1 — автоклав; *2* — рама.

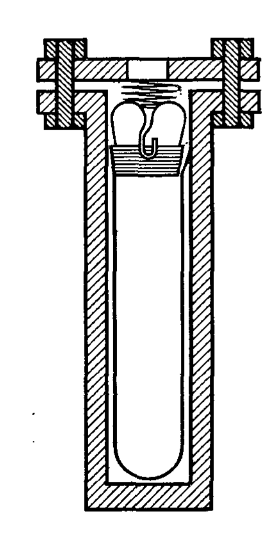


Рис. 112. Автоклав со стеклянным реакционным сосудом.

и лишь после этого снять. Если после удаления всех болтов крышка автоклава остается заклиненной (что случается преимущественно у автоклавов, уплотняемых при помощи конических шлифов), то ее открывают, вталкивая клинья между крышкой и фланцем автоклава. Содержимое автоклава отсасывают водоструйным насосом или выливают. Для удобства небольшие автоклавы снабжают в нижней части выступом, который позволяет закреплять их в тисках (см. рис. 113). Для больших автоклавов изготовляют специальные подставки, которые позволяют наклонять автоклавы при выливании их содержимого.

При работе, требующей высокой степени чистоты, или в случае веществ, разрушающих внутренние стенки автоклава, реакцию следует проводить в стеклянном реакционном сосуде. Последний подбирают так, чтобы он плотно прилегал к внутренним стенкам автоклава. Этот сосуд снабжают крышкой с нормальным шлифом. Крышка прижимается к сосуду специальной пружиной. С внутренним пространством автоклава стеклянный сосуд соединяют при помощи капилляра (рис. 112).

Перед наполнением автоклава следует рассчитать или приблизительно оценить давление, которое может возникнуть в автоклаве во время реакции

Таблица 13

Температуры кипения и критические температуры некоторых соединений

Формула	Название	Т. кип., °С	Критическая температура, °С
Br_2	Бром	58	302,2
CCl_2F_2	Дихлордифторметан	−29,8	111,5
CCl_4	Четыреххлористый углерод	76,7	283,2
$CHCl_3$	Хлороформ	61,2	260
CHN	Цианистый водород	25	183,5
CH_3Cl	Хлористый метил	−24	143,1
CH_5N	Метиламин	−6,5	157
CCl_2O	Фосген	8,2	183
CO_2	Двуокись углерода	−80	31
CS_2	Сероуглерод	45,2	273
C_2H_4O	Ацетальдегид	20,2	181
$C_2H_4O_2$	Уксусная кислота	118,1	321,6
C_2H_5Br	Бромистый этил	38,4	230,8
C_2H_5Cl	Хлористый этил	12,2	187,2
C_2H_6O	Этиловый спирт	78,3	243,1
C_3H_6O	Ацетон	56,1	235
$C_3H_6O_2$	Этилформиат	54,1	233,1
C_3H_8O	Пропиловый спирт	97,2	256
C_3H_8O	Изопропиловый спирт	82	234,6
$C_4H_6O_3$	Уксусный ангидрид	139,4	296
$C_4H_8O_2$	Этилацетат	77,1	250,1
$C_4H_8O_2$	Масляная кислота	162,5	354,7
C_4H_{10}	Бутан	0,5	152
$C_4H_{10}O$	Диэтиловый эфир	34,6	193,8
$C_4H_{10}O$	Бутиловый спирт	117,7	287
$C_4H_{10}O$	Изобутиловый спирт	108	265,2
$C_4H_{10}O$	*трет*-Бутиловый спирт	82,6	234,9
C_5H_5N	Пиридин	115,5	344,2
C_5H_{12}	Пентан	36,1	197
$C_5H_{12}O$	*трет*-Амиловый спирт	102	271,7
C_6H_5Br	Бромбензол	155,6	397
C_6H_5Cl	Хлорбензол	132	359,2
C_6H_6	Бензол	80,1	288,6
C_6H_6O	Фенол	181,4	419,2
C_6H_7N	Анилин	184,4	425,7
C_6H_{12}	Циклогексан	80,8	281
$C_6H_{12}O_2$	Этиловый эфир масляной кислоты	120	292,8
$C_6H_{12}O_3$	Паральдегид	124	290
C_6H_{14}	Гексан	68,7	234,8
C_7H_8	Толуол	110,8	320,6
C_7H_8O	Анизол	153,8	368,5
C_7H_9N	Метиланилин	193,8	428,6
$C_8H_{10}O$	Фенетол	172	374
$C_8H_{11}N$	Диметиланилин	193	414,5

Продолжение табл. 13

Формула	Название	Т. кип., °С	Критическая температура, °С
$C_{10}H_8$	Нафталин	217,9	468,2
Cl_2	Хлор	−34	144
HBr	Бромистый водород	−67	90
HCl	Хлористый водород	−85	51,4
HF	Фтористый водород	20	230
HI	Иодистый водород	−36	150,8
H_2O	Вода	100	374,2
H_2S	Сероводород	−60,4	100,4
H_3N	Аммиак	−33,4	132,4
O_2S	Сернистый газ	−10	157,3

при рабочей температуре. Давление вычисляют приблизительно по уравнению состояния газов, причем расчет проводят на все свободное пространство автоклава, не занимаемое жидкостью.

Очень полезно знать, может ли жидкость при температуре, до которой нагревают автоклав, или при температуре, которая может возникнуть вследствие выделения тепла при реакции, полностью перейти в парообразное состояние, т. е. не превышает ли температура автоклава критическую температуру данной жидкости. В связи с этим в табл. 13 приведены температуры кипения и критические температуры некоторых соединений.

4. ОТДЕЛЬНЫЕ ТИПЫ АВТОКЛАВОВ

Для работы с небольшими количествами веществ обычно пригодны простые толстостенные сосуды, изготовленные из стали или нержавеющей стали и снабженные завинчивающейся гайкой с уплотнением (рис. 113). Для этих целей применима и так называемая трубка Ульмана (рис. 99). В тех случаях, когда необходимо измерять давление и либо выпускать, либо подавать газ, используют сосуды с толстыми стенками, снабженные арматурой с манометром и вентилем. Для работы при низких давлениях (приблизительно до 15 *ат*) такую аппаратуру можно составить из отрезков обычных водопроводных труб, снабженных резьбой, и Т-образных стандартных узлов. Нарезанные части труб имеют коническую форму, благодаря чему при ввинчивании их в снабженные внутренней резьбой соединяющие звенья достигается хорошее уплотнение. Как правило, перед завинчиванием на резьбу наносят замазку, которая затвердевает в витках нарезки и устраняет негерметичность. В качестве сосуда для работы под давлением может также служить бесшовная трубка с достаточно толстыми стенками, снабженная наваренным дном и крышкой. Пример такой простой аппаратуры изображен на рис. 114.

Автоклав с мешалкой представлен на рис. 115. На рис. 116 изображен вращающийся автоклав, обогреваемый газом; на рис. 117 — качающийся автоклав, обогреваемый электрической рубашкой и соединенный во время опыта с источником газа.

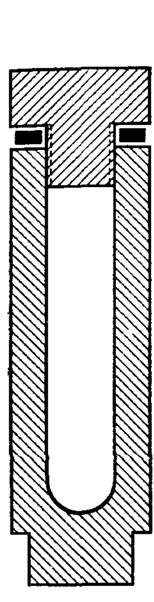


Рис. 113. Автоклав, рассчитанный на высокое давление (без арматуры).

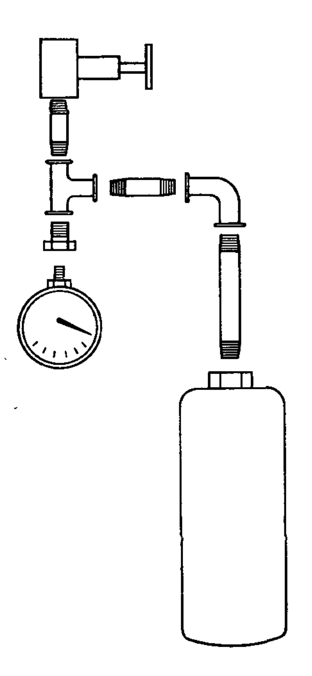


Рис. 114. Аппаратура для работы под давлением, составленная из отрезков труб и стандартных переходов и тройннков.

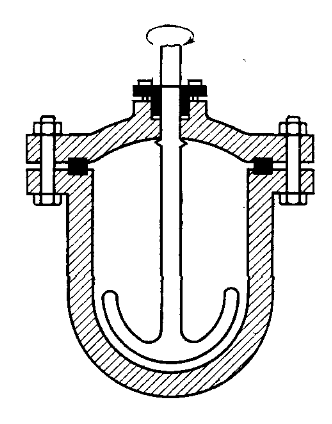


Рис. 115. Лабораторный автоклав с мешалкой.

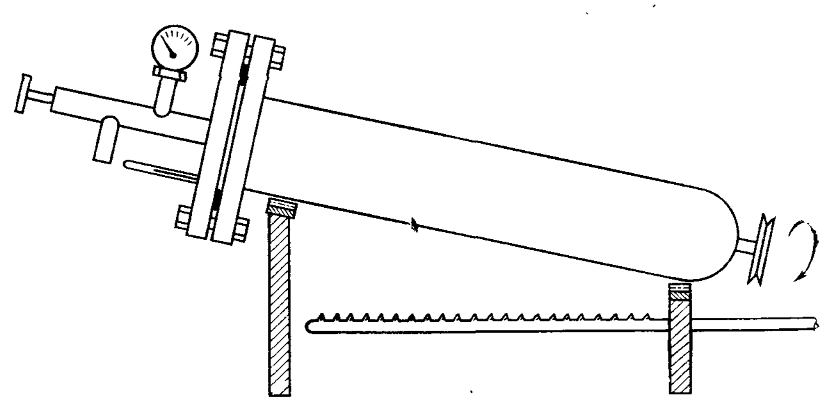


Рис. 116. Вращающийся автоклав на подставке для нагревания.

4.1. Другая аппаратура для работы под давлением

В разделе, посвященном описанию аппаратуры для работы под давлением, следует упомянуть также о насосах, компрессорах и специальных реакторах, рассчитанных на давление.

Насосы употребляют для перекачивания газов и жидкостей, а компрессоры — для создания давления при подаче газов в аппаратуру. Описание их выходит за рамки настоящей книги.

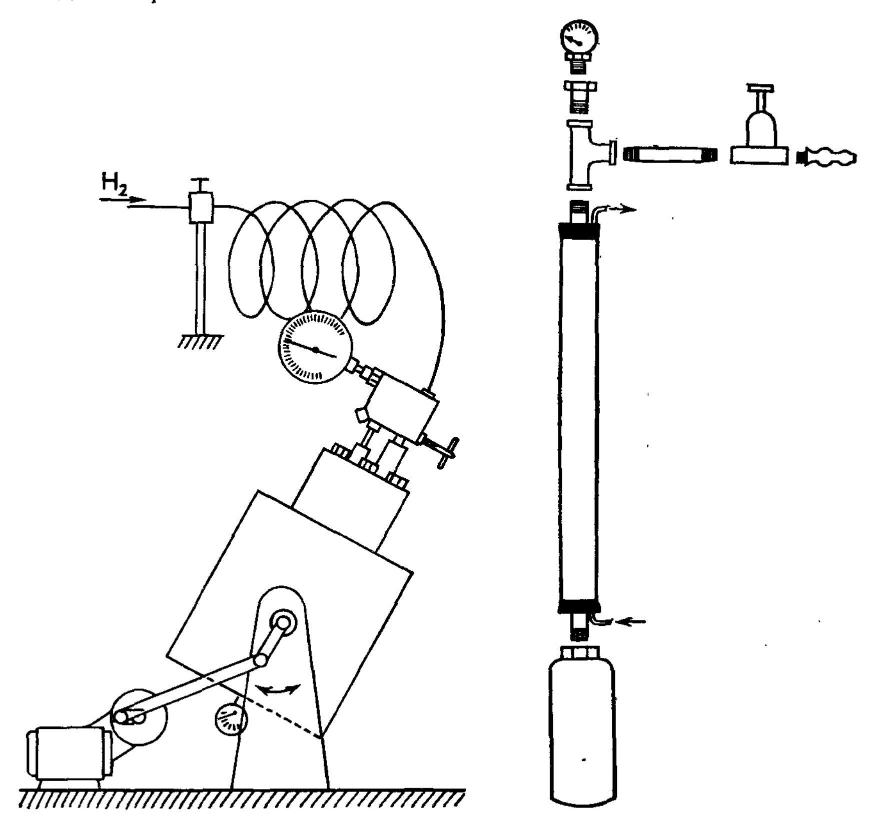


Рис. 117. Качающийся автоклав.

Рис. 118. Аппаратура для кипячения реакционной смеси под давлением, снабженная обратным холодильником.

Что касается реакторов и различных видов специальной аппаратуры, рассчитанных на работу под давлением, трудно привести какие-либо общие соображения. Каждый вид таких аппаратов должен отвечать конкретным условиям и особенностям химических реакций, которые в нем проводятся. Аппаратура для работы под давлением, не превышающим 15 *ат*, может быть собрана в лаборатории из отрезков водопроводных труб или бесшовных трубок стандартных диаметров ($^1/_8$, $^1/_4$, $^3/_8$, $^1/_2$, $^3/_4$ и 1″), соединенных при помощи стандартных переходов. Простое устройство для проведения химических реакций, требующих кипячения реакционной смеси под давлением, изображено на рис. 118.

ГЛАВА **VI**

Вакуумная техника

Б. КЕЙЛ

1. ВВЕДЕНИЕ

Вакуумная техника имеет большое значение при перегонке, возгонке, сушке и хранении нестойких веществ. Кроме того, в лабораторной практике вакуум используют при самых различных операциях, например при перекачивании жидкостей, фильтровании, для теплоизоляции и т. п.

В нижеследующих разделах будут изложены некоторые основные принципы вакуумной техники, описана аппаратура для получения и измерения вакуума и обсуждены вопросы, связанные с поддерживанием вакуума и безопасностью работы.

Более подробные сведения по вакуумной технике приведены в монографиях [1, 2, 3а, 4, 5, 16а] и в обзорных статьях [3, 6, 7] *.

1.1. Определение вакуума

Вакуумом называют состояние закрытого пространства, в котором давление газа или пара ниже, чем атмосферное давление окружающей среды. При большой разнице этих давлений говорят о *высоком вакууме*.

Этот технический термин не совсем однозначен. Практически глубоким вакуумом принято считать такой, который ниже или равен упругости паров ртути при нормальной температуре (приблизительно 1 *дин/см*^{2}).

В лаборатории органической химии обычно говорят о высоком вакууме в тех случаях, когда давление меньше 10^{-3} *мм рт. ст.*

За основу классификации вакуума может быть взято отношение $b : p$ (где b — барометрическое давление и p — измеренное давление). Если в приборе давление составляет 10 *мм рт. ст.*, то это отношение равно 76, при вакууме 10^{-8} *мм рт. ст.* это величина порядка $76 \cdot 10^3$.

2. ИСТОЧНИКИ ВАКУУМА

Вакуум в лаборатории создают с помощью различных типов *насосов*, а в специальных случаях (физические и физико-химические работы) методами *абсорбции* или *конденсации легко сжимаемых газов*. С помощью последнего метода был достигнут самый высокий вакуум (10^{-40} *мм рт. ст.*). Поскольку в лаборатории органической химии такие методы не применяются, мы ограничимся только описанием важнейших источников вакуума — насосов. В зависимости от их конструкции насосы можно разделить

* Ряд книг по вакуумной технике выпущен в русском переводе [7а, б, в].— *Прим. перев.*

на группы, отличающиеся давлением, при котором происходит откачка, предельным вакуумом и скоростью откачки (т. е. объемом газа, откачиваемым за единицу времени при данном вакууме).

Водоструйные, эжекторные и роторные насосы можно использовать непосредственно при барометрическом давлении, тогда как диффузионными насосами можно пользоваться только при откачивании паров из предварительно вакуумированного пространства. Это означает, что первые два типа насосов могут работать самостоятельно, тогда как второй тип требует наличия вспомогательного насоса первого типа, служащего для получения форвакуума.

2.1. Водоструйные насосы и эжекторы

Основным элементом конструкции *водоструйного* и *эжекторного насосов* является сопло, из которого с большой скоростью вытекает струя воды или пара. В соответствии с *принципом Вентури* в пространстве, окружающем сопло, создается разрежение, и окружающий воздух увлекается в направ-

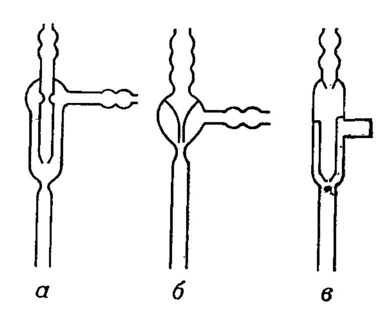


Рис. 119. Водоструйные насосы различной конструкции.

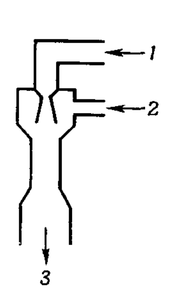


Рис. 120. Паровой эжекторный насос.

1 — подвод паров; 2 — всасывающий патрубок; 3 — конденсация.

лении течения струи. В случае эжекторных насосов этот эффект усиливается дополнительной конденсацией водяных паров. Схемы водоструйного и простого эжекторного насосов приведены на рис. 119 и 120. Водоструйные насосы бывают стеклянные, металлические или пластмассовые.

Благодаря простоте своей конструкции водоструйный насос применяется повсюду, где имеется достаточное давление воды в водопроводной системе (2 *ат*) и где не требуется вакуума выше 10 *мм рт. ст.* Предельный вакуум ограничен, с одной стороны, самой конструкцией насоса, с другой — упругостью водяных паров. По этой причине при 20° невозможно достигнуть вакуума лучше 19 *мм*, при 15° — лучше 14 *мм*, а при 10° — лучше 10 *мм рт. ст.* Скорость откачки зависит от давления воды в водопроводе и от внутреннего диаметра сопла насоса и обычно составляет 8—25 *л/мин*. Ее можно повысить, соединяя параллельно несколько водоструйных насосов.

Для получения большей мощности и лучшего предельного вакуума в промышленности часто используют простые или многоступенчатые металлические эжекторные насосы. Предельный вакуум простого эжекторного насоса составляет 50—100 *мм рт. ст.*; при помощи пятиступенчатого эжектора, звенья которого охлаждаются, можно создать предельный вакуум порядка $3 \cdot 10^{-2}$ *мм рт. ст.* Однако такие устройства по своей конструкции не подходят для работы в лабораторных условиях.

2.2. Масляные насосы

Основным элементом масляных роторных насосов является *цилиндрический ротор с золотником*, который делит пространство между ротором и рубашкой на две части (см. рис. 121, *а* и *б*).

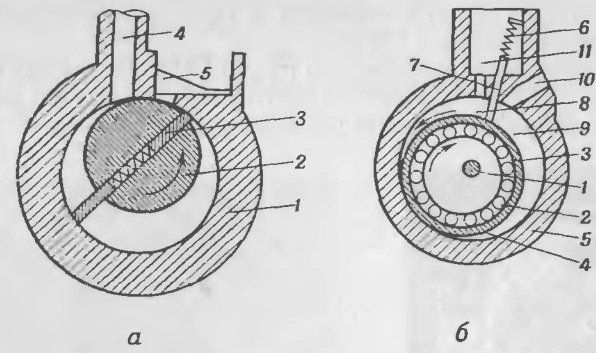


Рис. 121. Масляные роторные насосы.

а — во внутреннем пространстве насоса *1* вращается вал *2* с золотниками *3*, прижимаемыми пружиной. Через отверстие *4* происходит всасывание, через отверстие *5* — выхлоп; *б* — во внутреннем пространстве насоса *5* вращается вал *4*, насаженный на шарикоподшипник *2* эксцентрика *1*. К валу прижат золотник *7* пружиной *6*. Всасывание происходит в пространстве *9*, *10*; в пространстве *8* создается повышенное давление.

Благодаря вращению ротора одна часть этого пространства увеличивается и вследствие этого происходит всасывание воздуха, одновременно вторая часть пространства уменьшается и воздух выталкивается из насоса через клапаны.

Скорость откачки масляного роторного насоса определяется размерами пространства между рубашкой и ротором и числом оборотов ротора в минуту. Мощность можно повысить, включая параллельно два масляных насоса.



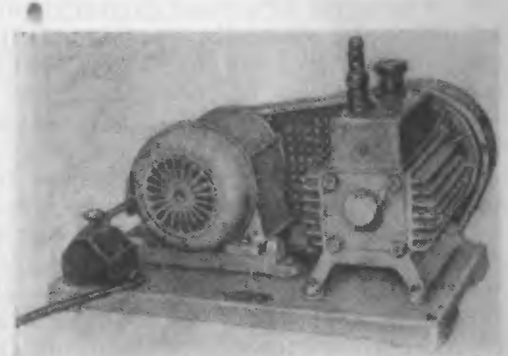


Рис. 122. Роторные масляные насосы Хирана.

Величина предельного вакуума сильно зависит от неплотностей в стыках между ротором, рубашкой и золотником. Для того чтобы насос мог восполнять потерю вакуума в результате негерметичности, его рабочая мощность при данном вакууме должна быть выше, чем его предельная мощность. Предельный вакуум можно улучшить, соединяя последовательно два

2.4. Диффузионные насосы

Значительно больший вакуум, чем масляные насосы, дают *диффузионные насосы*. Для достижения высокого вакуума их нельзя использовать непосредственно при атмосферном давлении, а в систему необходимо включить дополнительную вакуумированную емкость, так называемый *форвакуум*, который создают при помощи обычного масляного насоса.

В диффузионных насосах (рис. 126—128) для создания вакуума используют кипящую ртуть или другую жидкость с высокой температурой кипения.

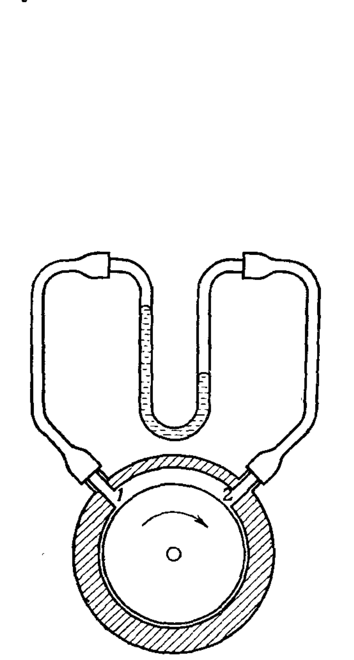


Рис. 125. Молекулярный роторный насос.
1 — всасывание; 2 — форвакуум.

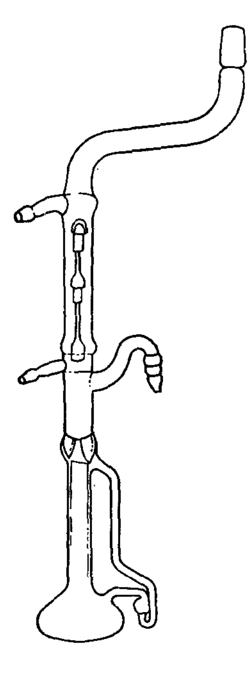


Рис. 126. Диффузионный стеклянный насос (ртутный).

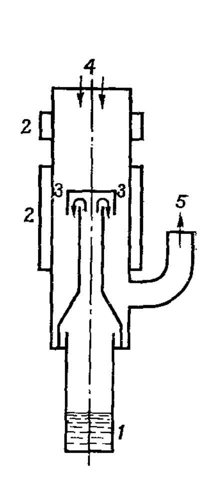


Рис. 127. Схема диффузионного металлического насоса.
1 — кипящая жидкость; 2 — охлаждение; 3 — сопла; 4 — место присоединения к аппаратуре; 5 — место присоединения к форвакуумному насосу.

Пары жидкости доходят до сопла, где они захватывают молекулы газа или паров, поступающие из откачиваемой емкости. Диффузионные насосы изготовляют по многоступенчатой схеме, т. е. пары ртути из верхнего сопла передают «захваченные» молекулы газа парам из следующего сопла и т. д. и откачивают газ масляным форвакуумным насосом в атмосферу. Пары ртути при этом конденсируются на стенках диффузионного насоса, охлаждаемых снаружи, и возвращаются в сборник на дне.

Рабочий вакуум, достигаемый диффузионными насосами, ниже 10^{-3} *мм рт. ст.*, предельный вакуум составляет около 10^{-7} *мм рт. ст.*, скорость откачки приблизительно пропорциональна сечению ввода откачиваемого газа в первом патрубке. В настоящее время в диффузионных насосах вместо ртути все чаще применяют высококипящие органические масла. Масляные диффузионные насосы имеют некоторые особенности, которые

насоса. При таком расположении насосов безусловно необходимо синхронизовать их привод. Наиболее распространенные типы масляных насосов, выпускаемых в Чехословакии, изображены на рис. 122.

2.3. Насос Рутса и молекулярные роторные насосы

Бóльшую мощность по сравнению с обычными масляными насосами имеют двухроторные насосы Рутса.

Схема их конструкции приведена на рис. 123. Воздушный зазор между роторами в этих насосах составляет всего лишь несколько десятых миллиметра, а число оборотов высокое. В отличие от подобных золотниковых



Рис. 123. Схема насоса Рутса.

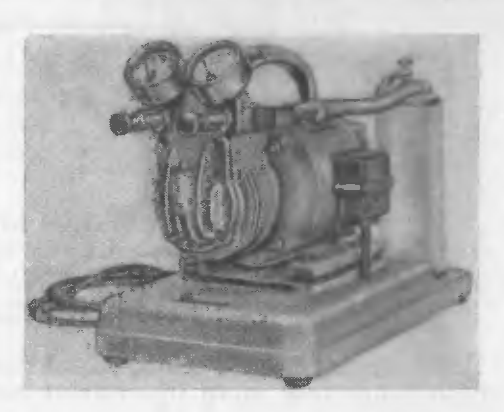


Рис. 124. Роторный насос Хирана.

насосов разница давления во всасывающем и выхлопном патрубках двухроторных насосов мала, поэтому на практике часто комбинируют насос Рутса с роторным золотниковым насосом, работающим при атмосферном давлении, в качестве источника форвакуума.

Роторный насос Хирана (рис. 124) обеспечивает достаточное всасывание для фильтрования (предельный вакуум около 65 *мм*), насос легко переносить; им можно пользоваться также и для нагнетания газов.

Если в закрытой рубашке вращается с большой скоростью вальцевый *или дисковый ротор*, то он захватывает молекулы газа, вследствие чего у всасывающего патрубка создается пониженное давление, а у выхлопного — повышенное (см. схему на рис. 125).

Этот принцип использован в конструкции так называемых *молекулярных роторных насосов*. Их преимущество состоит в том, что высокий вакуум достигается без предохранительных вымораживающих ловушек и тому подобных приспособлений. Однако при изготовлении таких насосов требуется высокая точность обработки деталей, так как уже незначительное отклонение от размеров ротора и рубашки резко ухудшает предельный вакуум и понижает скорость откачки. По этой причине насосы указанного типа до сих пор не получили широкого применения в лабораториях. Первый насос этого типа [12] имел при 8000 *об/мин* предельный вакуум 10^{-2} *мм рт. ст.* и скорость откачки 1,4 *л/сек*. Холвек улучшил эти параметры, создав более совершенную конструкцию [14], а последующие конструктивные изменения [11] позволили добиться скорости откачки до 73 *л/сек* и предельного вакуума до $6 \cdot 10^{-7}$ *мм рт. ст.* без применения вымораживающих ловушек.

следует учитывать как при их эксплуатации, так и при конструкции [5]. Во-первых, необходимо, чтобы жидкость в обогреваемом пространстве не перегревалась, так как при этом могут образоваться летучие продукты разложения, ухудшающие вакуум. Поэтому выгодно осуществить нагрев наполнителя электричеством в сосуде из никелированной меди, которая обеспечивает быструю теплоотдачу. (Непокрытая медь может вызвать каталитическое разложение обогреваемой жидкости.) Далее, для уменьшения количества продуктов разложения желательно, чтобы объем обогреваемой жидкости был как можно меньше. Установлено, что оптимальными являются двухступенчатые масляные

Рис. 128. Схема диффузионного насоса Хирана со скоростью откачки 150 *л/сек*.

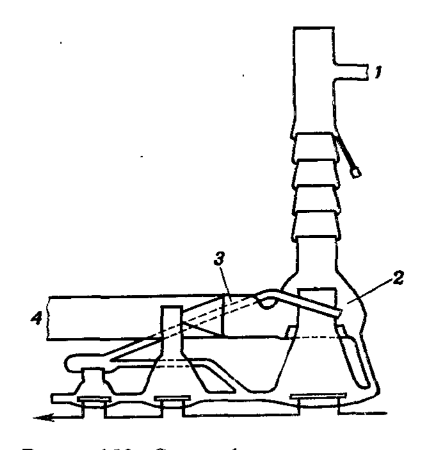


Рис. 129. Схема фракционирующего диффузионного насоса.

1 — форвакуум; *2* — сопло для нелетучей фракции наполнителя; *3* — сопло высокого вакуума; *4* — отвод к аппаратуре.

диффузионные насосы, у которых предусмотрен сток сконденсировавшегося масла при возможно более высокой температуре (чем масло холоднее, тем больше в нем растворяется газов, в результате чего снижается производительность насоса).

Данные о различных типах наполнителей для диффузионных насосов сопоставлены в табл. 14.

Применение ртути выгодно в тех случаях, когда в лаборатории нет достаточно глубокого форвакуума. При соответствующей конструкции трехступенчатых диффузионных насосов достаточно форвакуума даже порядка 40 *мм рт. ст.* Чтобы при использовании в качестве наполнителей органических веществ не могли образоваться продукты разложения, ухудшающие вакуум, были сконструированы так называемые *фракционирующие диффузионные насосы* [13], которые дают возможность применять низкокипящие наполнители для первой ступени и вышекипящие для второй. Благодаря этому достигается улучшение предельного вакуума с 10^{-6} до 10^{-8} *мм рт. ст.* Конструкция стеклянного фракционирующего насоса изображена на рис. 129.

Таблица 14

Наполнители для диффузионных и диффузионно-эжекторных насосов

Наполнитель	Молекулярный вес наполнителя	Число ступеней насосов	Охлаждение	Необходимый форвакуум, *мм рт. ст.*	Скорость откачки, *л/сек*	Предельный вакуум, *мм рт. ст.*
			Диффузионные насосы			
Ртуть	201	3	Вода		10	10^{-6}
Ртуть	201	3		15	3	10^{-6}
Парафин		3	Вода	10^{-2}	10 (при 10^{-3})	10^{-6}
Парафин				10^{-1}		10^{-6}
Масло		3		0,2	30	10^{-6}
Масло		2		10^{-1}	30	10^{-6}
Амилфталат	306			10^{-3}		$7\cdot10^{-6}$
Амилсебацинат	343	1	Воздух	10^{-3}	4	10^{-5}
2-Этилгексилфталат	390	2	Вода	10^{-3}	50	10^{-6}
2-Этилгексилсебацинат	426	3	Вода	10^{-3}	25	$5\cdot10^{-8}$
Пентахлордифенил	326	3	Вода		4200	10^{-6}
Силиконовое масло	570					10^{-6}
Бутилфталат	278					$4\cdot10^{-5}$
Бутилсебацинат	314					$2\cdot10^{-5}$
			Диффузионно-эжекторные насосы			
Парафин		1	Вода	10^{-1}	150	10^{-3}
Пентахлордифенил		2	Вода	10^{-3}	450	$5\cdot10^{-5}$
Бутилсебацинат		2	Вода	10^{-3}	200	$5\cdot10^{-5}$

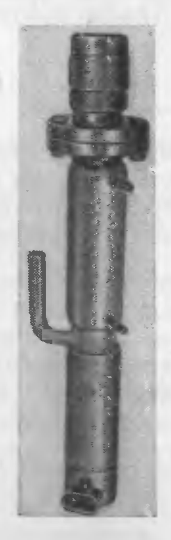


Рис. 130. Парафиновый насос Долейшека (Хирана) (предельный вакуум 10^{-6} *мм рт. ст.*).

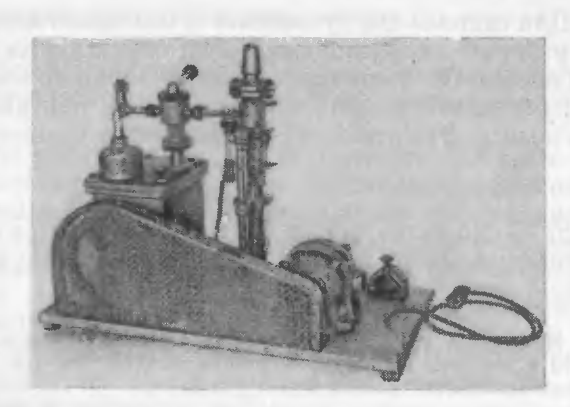


Рис. 131. Откачивающий аппарат Хирана (роторный масляный и диффузионный насосы).

Наполнитель насоса нагревается в трех соединенных друг с другом колбах. Пары из первой колбы поступают в вертикальную трубу, соединенную с форвакуумным насосом. Высококипящая фракция наполнителя стекает во вторую колбу и ее пары, вырывающиеся горизонтально из патрубка, образуют вторую ступень, создавая высокий вакуум. Избыток наполнителя, не испарившегося во второй колбе, стекает в третью колбу, где регенерируется более легкая фракция, которая возвращается в первую колбу, а более тяжелая фракция — во вторую колбу. Для этого типа насосов чрезвычайно важным является поддержаиие соответствующего температурного режима в колбах.

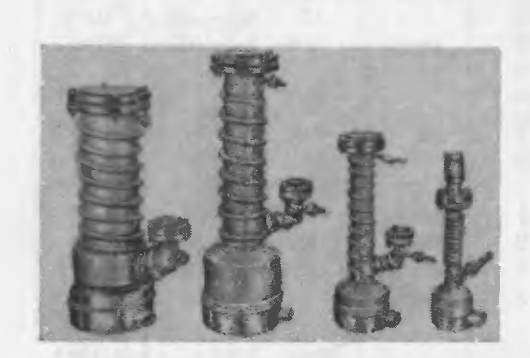
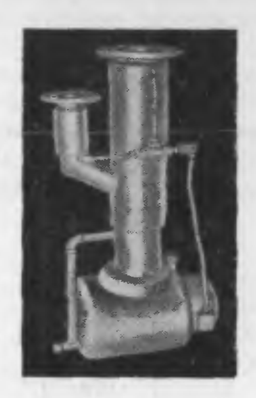
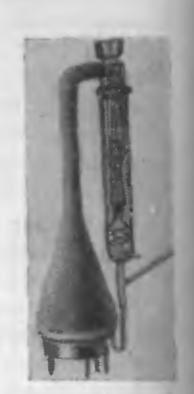




Рис. 132. Металлические диффузионные насосы Хирана.

Следует упомянуть также о *трехступенчатом парафиновом диффузионном насосе*, предложенном чешским физиком Долейшеком (рис. 130). При вакууме 10^{-3} *мм рт. ст.* скорость откачки достигает от 10 до 70 *л/сек*; предельный вакуум насоса 10^{-6} *мм рт. ст.* При работе с этим насосом необходимо учесть, что парафин можно нагревать лишь тогда, когда форвакуум ниже 1 *мм рт. ст.* Другие типы чехословацких насосов Хирана изображены на рис. 131 и 132.

2.5. Условия работы диффузионного насоса

Для системы диффузионного и масляного насосов форвакуум, при котором работает диффузионный насос, определяется скоростью откачки масляного насоса. Скорость откачки диффузионного насоса определяется объемом газа, откачиваемого за единицу времени при рабочем вакууме диффузионного насоса. Эти отношения выражаются уравнением

$$S_0 = \frac{S_d \cdot V_d}{V_0},$$

где S_0 — скорость откачки масляного насоса (*л/сек*); S_d — скорость откачки диффузионного насоса; V_d — рабочий вакуум диффузионного насоса; V_0 — минимально требуемый форвакуум.

Например, если у диффузионного насоса скорость откачки составляет 15 *л/сек* при 10^{-4} *мм рт. ст.* при форвакууме 0,05 *мм рт. ст.*, необходимая скорость откачки масляного насоса будет равна

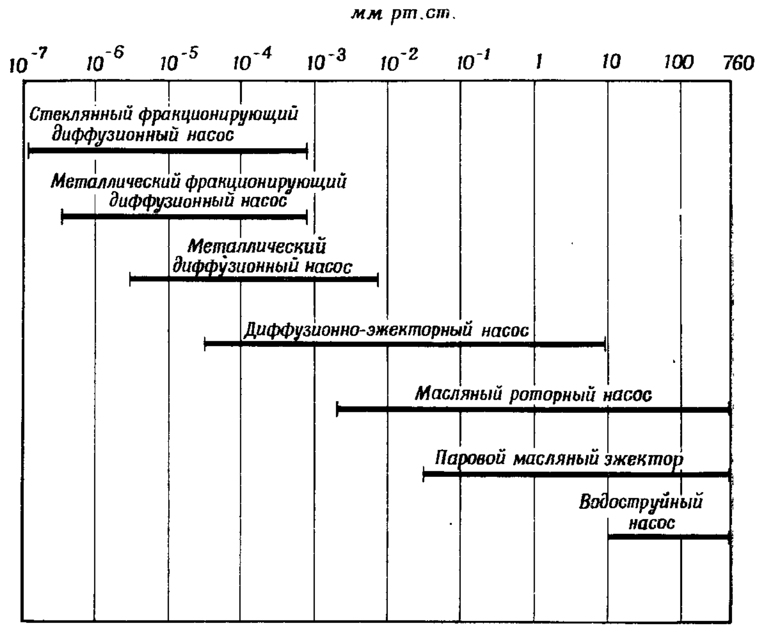
$$S_0 + \frac{15 \cdot 10^{-4}}{5 \cdot 10^{-2}} + 0{,}03 \text{ л/сек}.$$

Обычно используемый форвакуум масляного насоса по крайней мере в 10 раз выше этого значения.

Скорость откачки и предельный рабочий вакуум зависят от мощности нагревателя. Эта зависимость различна для насосов разных конструкций, и ее находят эмпирически для каждого типа насоса.

2.6. Диффузионно-эжекторные насосы

Современные высокоэффективные диффузионные насосы часто требуют более высокого форвакуума, чем тот, который может дать масляный роторный насос. Поэтому были предложены конструкции, в которых эжектор, для которого достаточен меньший форвакуум, объединен непосредственно с насосом диффузионного типа (так называемые *диффузионно-эжекторные*



Р и с. 133. Сводка рабочих диапазонов насосов.

или *бустерные насосы*). Насосы этого типа построены по схеме: *аппаратура — диффузионный насос — диффузионно-эжекторный насос — масляный роторный насос*.

Насосы этого типа могут работать даже при форвакууме 4 *мм рт. ст.* Данные о производительности и рабочем вакууме некоторых диффузионно-эжекторных насосов приведены в табл. 14. Эти насосы в большинстве случаев цельнометаллические. Имеются также установки, в которых принцип эжекторного насоса применяется в конструкции масляного или ртутно-диффузионного многоступенчатого насоса. В этом случае в качестве форвакуума достаточно разрежение 25 *мм рт. ст.*

Обычно в лаборатории органической химии обходятся водоструйными и масляными роторными насосами. Диффузионный насос необходим при перегонке веществ, которые в вакууме масляного насоса разлагаются (см. гл. XI), и иногда для возгонки. Паровыми эжекторами в обычных лабораторных условиях пользоваться нельзя, диффузионно-эжекторные насосы используют в больших вакуумных установках. Вакуум, достигаемый отдельными типами насосов, представлен в виде схемы на рис. 133.

2.7. Расчет скорости откачки

Скорость откачки вакуумного насоса равна объему газа, откачиваемого из эвакуируемого пространства при данном давлении за единицу времени:

$$S_1 = \frac{dV}{dt} \ (л/сек). \qquad (1)$$

На основании закона Бойля можно вывести соотношение, позволяющее оценить время, требующееся для эвакуирования пространства V при понижении давления с p_1 до p_2 насосом со скоростью откачки S_1:

$$t_2 - t_1 = \frac{2{,}3V}{S_1} [\log(p_1 - p_0) - \log(p_2 - p_0)]. \qquad (2)$$

Это соотношение справедливо для всех типов насосов. Отклонения от него обусловлены негерметичностью системы, давлением паров наполнителя и т. д.

3. МОНТАЖ ВАКУУМНЫХ УСТАНОВОК

При установке вакуумной аппаратуры необходимо соблюдать определенные правила, так как от сборки и уплотнения отдельных частей зависят достигаемый вакуум и безопасность эксплуатации.

3.1. Форма аппаратуры

При работе в вакууме аппаратура в большинстве случаев находится под атмосферным давлением — около 1 *ат*. Толстостенная стеклянная посуда, как, например, колбы Бунзена, эксикаторы и т. д., в большинстве случаев выдерживают это давление, хотя они и имеют плоское дно. Категорически запрещается вакуумирование тонкостенных плоскодонных колб или колб Эрленмейера.

Вакуум заметно ухудшается при *сужении* или *удлинении трубок*, соединяющих отдельные части аппаратуры. Такое же влияние оказывают *острые углы соединительных трубок*. Вакуум в перегонной колбе, соединенной с насосом через холодильник, приемник, вакуумный шланг и манометр, всегда значительно меньше, чем вакуум, показываемый манометром, присоединенным непосредственно к насосу. Это необходимо учитывать, когда указывают температуру кипения вещества в вакууме (подробнее см. гл. XI). Поэтому при сборке вакуумной аппаратуры необходимо, чтобы соединения между отдельными частями были возможно короче и обладали большой пропускной способностью; следует по возможности избегать резких изменений в направлении трубопроводов.

3.2. Влияние формы трубопроводов на высокий вакуум

В то время как при откачке до небольшого вакуума главную роль играет гидродинамика движения газа, высокий вакуум определяется в основном молекулярным движением, зависящим от кинетической энергии. Из этого следуют два важных вывода.

1. В отличие от небольшого вакуума (10^{-1} и 10^{-3} *мм рт. ст.*) высокий вакуум (10^{-7}—10^{-4} *мм рт. ст.*) мало зависит от изгибов и других резких изменений направления трубопроводов.

2. Большое влияние оказывают способ присоединения аппаратуры к насосу, внутренний диаметр соединения и длина пути, который молекулы газа должны пройти от аппаратуры до насоса [6]. Количество газа Q, проходящего через данную трубку при давлении P (*дин/см*^{2}), определяется приближенно отношением

$$Q=(p_1-p_2)\cdot\left(aP+Z\frac{1+\alpha P}{1+\beta P}\right), \qquad (3)$$

$$P=\frac{p_1+p_2}{2}, \qquad (4)$$

где p_1 и p_2 — давление в начале и в конце трубки; Z — характеристика данной трубки, зависящая от ее длины L и радиуса R, как показано на рис. 134.

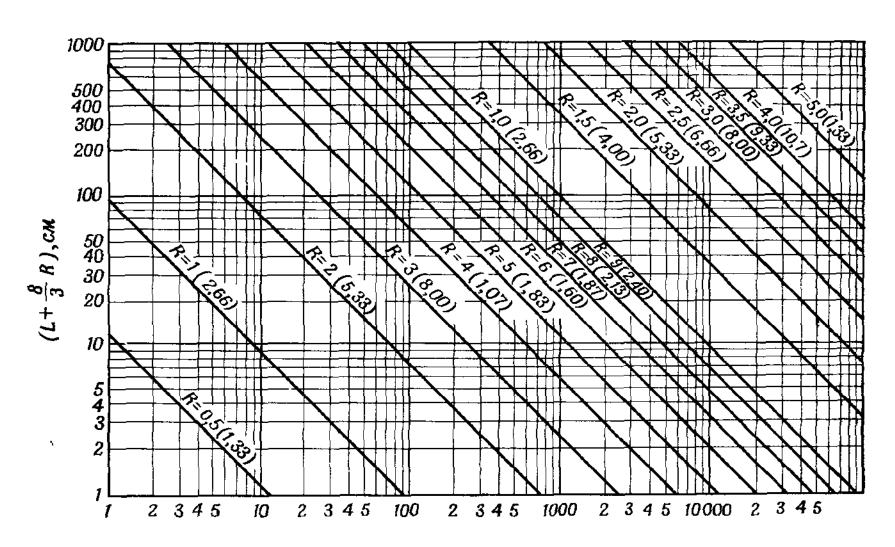


Рис. 134. Зависимость пропускной способности трубки от ее длины и радиуса.

Если связь между вакуумируемой аппаратурой и насосом осуществляется при помощи нескольких трубок разного диаметра, то общая характеристика Z' равна

$$\frac{1}{Z}=\frac{1}{b_1}+\frac{1}{b_2}+\ldots+\frac{1}{b_n}, \qquad (5)$$

где b_1, b_2 и т. д.— характеристики отдельных частей трубки.

3.3. Скорость откачки

В данной системе скорость откачки S выражается уравнением

$$S=\frac{ZS_1}{Z+S_1}, \qquad (6)$$

где S_1 — скорость откачки насосом и Z — характеристика трубопроводов между насосом и откачиваемой системой. Выражение

$$\frac{2{,}3V}{S_1}$$

в уравнении (2) определяет время, требуемое для понижения вакуума

в системе на один порядок. Для простейшего расчета 760 *мм рт. ст.* можно приблизительно заменить величиной 10^3 *мм рт. ст.* Таким образом, для скорости откачки при 10^{-2}, 10^{-3} или 10^{-4} *мм рт. ст.* получаем простое выражение

$$t=\frac{2,3V}{S_1}\cdot 5,\ 6 \text{ или } 7. \qquad (7)$$

Для расчета необходимо также знать емкость аппаратуры в литрах, требующийся вакуум в миллиметрах ртутного столба, характеристику Z соединяющих трубок и скорость откачки насоса для данного вакуума. Эти величины подставляют затем в уравнения (6) и (7), причем характеристику Z получают из графика на рис. 134.

Пример. За какое время можно откачать до вакуума 10^{-3} *мм рт. ст.* пятилитровую емкость, соединенную с насосом Сенко Хайвак трубкой длиной 100 *см* и диаметром 2 *см*?

Характеристика Z для соединительной трубки ($L = 100$, $R = 1$) равна 0,950 *л/сек*. Так как в начале откачки давление в аппаратуре и окружающей атмосфере одинаково, скорость откачки в начальный период работы насоса намного больше, чем в конце откачки при повышении вакуума до 10^{-3} *мм рт. ст.* Поэтому наиболее вероятное значение времени откачки получают, разделив все время откачки на две части, требуемые последовательно для достижения вакуума 10^{-1} и 10^{-3} *мм рт. ст.*

Скорость откачки насоса Сенко Хайвак равна

при атмосферном давлении	0,18 *л/сек*	среднее 0,14 *л/сек*
при 10^{-1} *мм рт. ст.*	0,10 *л/сек*	среднее 0,09 *л/сек*
при 10^{-3} *мм рт. ст.*	0,08 *л/сек*	

Скорость откачки по уравнению (6) равна

$$\text{при атмосферном давлении} - 10^{-1} \text{ мм рт. ст.} = \frac{Z\cdot 0,14}{Z+0,14}=0,122 \text{ л/сек},$$

$$\text{при } 10^{-1} \text{ мм рт. ст.} - 10^{-3} \text{ мм рт. ст.} = \frac{0,95\cdot 0,09}{0,95+0,09}=0,0822 \text{ л/сек}.$$

Согласно уравнению (7), время, требующееся для откачки до указанных значений вакуума, равно

$$t_1=\frac{2,3\cdot 5}{0,122}\cdot 4=376 \text{ сек},$$

$$t_2=\frac{2,3\cdot 5}{0,0822}\cdot 2=280 \text{ сек}.$$

Общее время откачки равно $t_1 + t_2$, или около 1 *мин*.

Аналогично для аппаратуры, соединенной с насосом трубкой диаметром 1 *см* (вместо 2 *см*, как в предыдущем примере), характеристика трубки $Z = 0,130$ *л/сек* и полное время откачки составляет 18,5 *мин*.

Из сказанного выше следует, с одной стороны, важность установки возможно коротких и широких соединений между насосом и аппаратурой; с другой стороны, подсчет показывает, что использование насоса с большой скоростью откачки при неблагоприятных условиях соединения (вымораживающие ловушки, поглотительные колонки невыгодных конструкций) в большинстве случаев не имеет смысла.

3.4. Установка водоструйного насоса и вспомогательной аппаратуры

Водоструйный насос присоединяют к водопроводу (крану) лучше всего при помощи короткого шланга из армированного каучука, укрепленного зажимом.

Применять вместо плоского жестяного зажима проволоку не рекомендуется, так как она может разрезать шланг.

Если давление воды в водопроводе снизится, то насос захлебнется, требуемый вакуум не будет достигнут и вода может попасть в аппаратуру. Если же в водопроводе давление воды постоянно слишком низкое, то иногда соединяют насос с передвижным агрегатом, состоящим из резервуара с водой, водонакачивающего насоса и выходного патрубка. К патрубку присоединены водоструйный насос, из которого вода поступает обратно в резервуар. Для улучшения вакуума рекомендуется добавить в резервуар кусочки льда.

Непосредственно к насосу присоединяют *предохранительную склянку*, снабженную краном для впускания воздуха, *манометром* и *патрубком* для соединения с аппаратурой (см. рис. 139, *б*).

Для того чтобы надежно предохранить аппаратуру от проникновения воды, необходимо, чтобы трубка, присоединяемая к насосу, достигала дна склянки, а отвод к аппаратуре помещался на уровне горла. Можно также предохранить аппаратуру от проникновения воды при помощи стеклянного или металлического *предохранительного клапана*, конструкция которого показана на рис. 135.

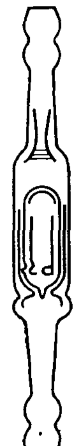


Рис. 135. Предохранительный обратный клапан.

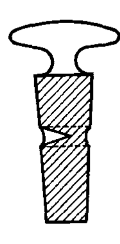


Рис. 136. Кран для впуска воздуха с риской на пробке.

Кран можно использовать для тонкого регулирования вакуума, если выпилить в его пробке сужающуюся риску (рис. 136).

Для ориентировочного измерения вакуума к предохранительной склянке можно присоединить *укороченный манометр*, который показывает величину вакуума только в небольшом диапазоне (например, вакуумметр с длиной плеча 60 *мм* показывает вакуум только ниже 60 *мм рт. ст.*).

Вместе с водой из водопровода в насос попадает ржавчина, которая может закупорить насос. В этом случае насос демонтируют и очищают, пуская струю воды в обратном направлении или растворяя ржавчину в соляной или азотной кислоте. Не рекомендуется очищать забитое сопло насоса проволокой.

Неприятная особенность водоструйного насоса состоит в том, что его работа сопровождается большим шумом. Шум можно значительно уменьшить, если насос обмотать несколькими слоями веревки или разрезанным каучуковым шлангом и прикрыть сливное отверстие, в котором находится конец насоса.

При эксплуатации водоструйного насоса необходимо иметь в виду, что регулирование вакуума в ходе работы нужно осуществлять впусканием

воздуха, а не закрыванием водопроводного крана. Последний во время работы насоса должен быть открыт всегда полностью. По окончании работы сначала следует впустить воздух в аппаратуру и только затем перекрыть воду, так как в противном случае вода из насоса попадет в аппаратуру.

3.5. Монтаж вспомогательной аппаратуры для работы с масляным насосом

Учитывая, что масляный насос создает более высокий вакуум, чем водоструйный, необходимо собрать аппаратуру по возможности без острых изгибов и сужений в трубках. Применяют возможно более короткие соединения из толстостенного вакуумного шланга. Главной причиной, препятствующей хорошей продолжительной работе масляного насоса, являются пары летучих органических растворителей, влага и продукты термического разложения органических веществ.

При попадании таких паров в масло упругость пара наполнителя повышается и предельный вакуум быстро ухудшается. Такое загрязненное масло иногда удается регенерировать продуванием азота при повышенной температуре в вакууме, однако лучше вообще исключить возможность попадания вредных паров в масляный насос.

Прежде всего следует отметить, что использование масляного насоса для отгонки растворителей является грубой ошибкой. Такие растворители, как хлороформ, эфир, спирт, ацетон и т. д., всегда следует отгонять при вакууме водоструйного насоса (если полученный продукт разлагается при температуре, необходимой для отгонки растворителей при нормальном давлении). Только когда растворители практически полностью удалены, можно присоединять аппаратуру к вакууму масляного насоса.

3.6. Предохранительные устройства

Для предохранения наполнителя масляного насоса от попадания остатков растворителей, влаги или летучих продуктов разложения между аппаратурой и насосом помещают *поглотительные колонки* или *вымораживающие ловушки*.

Самым примитивным предохранительным устройством при вакуумной перегонке является водяной холодильник, в котором конденсируется дистиллат. Этот холодильник должен быть достаточно эффективным, чтобы горячий дистиллат не попадал в приемник.

Наиболее часто применяют поглотительные колонки, наполненные активированным углем или плавленным едким кали (или едким натром). Применяют также комбинированные колонки, задерживающие как пары органических веществ, так и влагу. Конструкция поглотительных колонок показана на рис. 517 (гл. XXI). При высокой влажности откачиваемых паров плавленая щелочь легко спекается, и пропускная способность поглотительной трубки быстро ухудшается. Этого можно избежать, перемешивая щелочь с кусочками пористых черепков, которые впитывают расплавленную щелочь и удлиняют таким образом срок действия наполнителя. Однако этот способ не подходит для работы при высоком вакууме, так как наполнитель постепенно значительно ухудшил бы предельный вакуум.

Активированный уголь, применяемый для наполнения колонки, должен быть крупнозернистым. Чем меньше размеры зерен угля, тем хуже предельный вакуум, достигаемый в аппаратуре. Между угольным наполнителем и насосом всегда необходимо поставить фильтр из стеклянной ваты для

задержания мельчайших частиц активированного угля, захватываемых потоком отсасываемых газов.

Общий недостаток поглотительных колонок с наполнителем состоит в постепенном понижении пропускной способности системы, вследствие чего ухудшается предельный вакуум в аппаратуре. Этим недостатком не обладают вымораживающие ловушки различной конструкции, на охлаждаемых стенках которых конденсируются водяные пары и легко сжижаемые пары органических растворителей из откачиваемых газов. Вымораживающую ловушку погружают в изолирующий сосуд, наполненный смесью ацетона с сухим льдом или жидким воздухом.

Жидкий воздух, дающий температуру около —185°, задерживает водяные пары, пары ртути и двуокись углерода. Однако в нем не конденсируются такие низкомолекулярные углеводороды, как метан, этан и этилен. Для их улавливания применяют фильтры с активированным углем.

Охлаждающая смесь из сухого льда и ацетона имеет температуру —78° и задерживает пары ртути, однако полностью не улавливает пары воды. В этом случае для достижения более высокого вакуума необходимо поместить между насосом и аппаратурой еще поглотительную трубку с пятиокисью фосфора, которую время от времени следует менять. Конструкция такой трубки показана на рис. 517, *в* (гл. XXI). При прохождении откачиваемого газа через отдельные осушители содержание в нем воды (*в мг/л*) при 25° понижается до значений, указанных ниже [15]:

Жидкий воздух	$1{,}6\cdot10^{-23}$
Пятиокись фосфора	$2\cdot10^{-5}$
Перхлорат магния	$5\cdot10^{-4}$
Едкое кали	$2\cdot10^{-3}$
100%-ная серная кислота	$3\cdot10^{-3}$
95,1%-ная серная кислота	$3\cdot10^{-1}$
Едкий натр плавленый	$1{,}6\cdot10^{-1}$
Хлористый кальций гранулированный	$2{,}5\cdot10^{-1}$

3.7. Уплотнения

Вакуумную аппаратуру можно разделить на *статическую* и *динамическую*. Приборы первого типа применяются главным образом для физических или физико-химических работ и характеризуются требованием абсолютной герметичности, так как вакуум после откачки и перекрытия вакуумированного пространства в течение некоторого времени не должен ухудшиться. К приборам второго типа предъявляются менее строгие требования в отношении герметичности; незначительными неплотностями в приборе можно пренебречь, так как постоянный вакуум поддерживается непрерывно действующим насосом. Такую аппаратуру применяют при всех обычных химических работах. Ниже будет рассмотрен только этот тип аппаратуры.

Само собой разумеется, что при работе с масляным и диффузионным насосами к герметичности аппаратуры предъявляются повышенные требования. Главной причиной негерметичности являются неплотные соединения, реже — трещинки в спаях стеклянной аппаратуры. Кроме того, каждый шлиф может быть причиной негерметичности, поэтому при изготовлении больших жестких аппаратов на это следует обратить внимание стеклодува уже при изготовлении шлифов. Новый исправный шлиф должен удерживать вакуум без применения каких-либо смазок. Если шлиф не удовлетво-

ряет этому требованию, то его герметичность можно повысить при помощи различных *смазок* (см. стр. 43). Смазки наносят не на всю поверхность шлифа, а покрывают ими шлиф только до одной трети его длины (рис. 137).

При чрезмерном смазывании смазка попадает внутрь аппаратуры. Более пригодными, чем обычные стеклянные краны, являются специальные вакуумные краны (см. рис. 13, *б*, гл. I) с соответствующими уплотнителями.

Часто герметичность аппаратуры нарушается в местах соединения стекла и вакуумного шланга. Если у шланга нет видимой трещины, то герметичность часто удается восстановить нанесением тонкого слоя *пицеина*

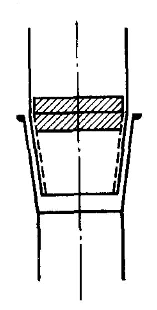


Рис. 137. Правильная смазка шлифов.

Поверхность, смазанная вазелином, заштрихована.

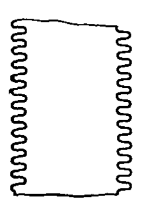


Рис. 138. Разрез сифлоновой трубки.

(см. стр. 44). Гораздо лучшим материалом для соединения, чем каучуковый шланг, являются трубки из *винидура*, поливинилхлорида и других пластмасс, не имеющих пор. В случае необходимости их можно уплотнить пицеином. Однако уплотнением пицеином не следует злоупотреблять. Всегда нужно стремиться собрать аппаратуру таким образом, чтобы уплотнительных покрытий и заплат было как можно меньше.

Для больших аппаратов наиболее пригодны очень гибкие и совершенно герметичные бесшовные металлические трубки из подходящего сплава (*сифлон*); их форма изображена на рис. 138. Они соединяются с аппаратурой лучше всего при помощи припаянного фланца.

Ниже приведен перечень наиболее распространенных уплотнителей и указаны упругости их паров при нормальной температуре *.

Силиконовая глубоковакуумная смазка	Упругость не поддается измерению
“Апиезон”	10^{-3}—10^{-5} *мм рт. ст.*
Шеллак + скипидарное масло	10^{-5}
“Апиезон” + каучук	10^{-5}
Пицеин	10^{-4}
Глифталь	10^{-4}
Пчелиный воск + скипидарное масло (5 : 1)	10^{-3}
Смазка Рамзая	10^{-2}—10^{-3}

Если не удается обнаружить источник течи в соединениях, то следует тщательно проверить все места спайки стекла. Часто маленькие трещинки в спае не удается обнаружить простым глазом. В этом случае неплотности могут быть найдены несколькими способами.

* В настоящее время в качестве уплотнителей с успехом применяют различные эпоксидные смолы.— *Прим. перев.*

1. Необходимо проверить, нет ли «мнимой негерметичности» из-за плохого выбора аппаратуры. Допустим, экспериментатор пытается получить глубокий вакуум в аппаратуре, включающей вымораживающую ловушку со смесью сухого льда и ацетона, на стенках которой скопилось большое количество воды в виде ледяной корки. При достаточно высоком вакууме с поверхности этой ловушки будет испаряться часть водяных паров, которые имеют при этой температуре упругость 10^{-3} *мм рт. ст.*, и тем самым станет невозможным достижение высшего вакуума. Такого рода «мнимая негерметичность» устраняется применением поглотительной трубки, наполненной пятиокисью фосфора.

В этой связи следует отметить, что вакуум при вакуумных перегонках может резко снизиться при неправильно выбранном капилляре. Эта грубая ошибка, при которой экспериментатор вместо перегонки только прогоняет воздух через аппаратуру, подробнее рассмотрена в гл. XI, посвященной перегонке.

2. Существенные нарушения герметичности можно обнаружить, *нанося на подозреваемые места раствор мыла.* Негерметичность выявляется по образованию пузырьков в аппаратуре. Если размеры аппаратуры невелики, то ее можно поместить в сосуд с мыльной водой и впустить в нее под небольшим давлением воздух.

3. Гораздо удобнее обнаружить неплотности, используя *источник высокочастотного тока.* Трещинка в вакуумированной аппаратуре выявляется по образованию искры при проведении по ней электрода (течеискателя). Этот способ применим, когда вакуум в аппаратуре лучше 10 *мм рт. ст.* Течеискателем можно обнаружить изменения давления в аппаратуре, превышающие 0,1 *мм рт. ст.* Этот способ неприменим для обнаружения течи на металлических деталях аппаратуры.

4. Способ, особенно пригодный при работе с высоким вакуумом, заключается *в смачивании всей аппаратуры водой* при присоединенном чувствительном вакуумметре. Так как вода при нормальной температуре имеет приблизительно в 30 раз меньшую упругость паров, чем воздух, то при проникновении воды в неплотности вакуум улучшается.

5. Весьма чувствительный способ испытания основан на использовании относительно быстрой *диффузии водорода.* Проверку проводят, направляя на подозреваемые места аппаратуры тонкую струю водорода. Если герметичность в данном месте нарушена, то вакуум мгновенно ухудшается.

6. Следует упомянуть еще об одном способе, который, к сожалению, недоступен для большинства лабораторий и приводится здесь только из-за интересного решения. В больших аппаратах, работающих при высоком вакууме, можно перед насосом поместить *масс-спектрометр* и на отдельные части аппаратуры после откачки направлять струи газа, например гелия. Проникновение этого газа в аппаратуру обнаруживается по характерному спектру. Этим методом при минимальном вакууме 10^{-2} *мм рт. ст.* можно определить повышение парциального давления газа в аппаратуре на 10^{-8} *мм рт. ст.*

Обычно в лаборатории можно ограничиться способами, приведенными в пунктах 2, 3 и 5. Если обнаружена небольшая трещинка, то ее можно замазать пицеином, шеллаком или глифталевым лаком. Если хотят уплотнить всю поверхность, то весь подозреваемый участок покрывают одним из указанных лаков, причем выгодно поочередно пользоваться, например, лаком с синим и красным пигментом для того, чтобы всегда можно было контролировать целостность слоя перед высыханием и нанесением следующего слоя [5].

3.8. Конструкция высоковакуумных установок

Для специальных работ, которые в обычной лаборатории органической химии, как правило, не проводятся, требуются агрегаты для достижения высокого вакуума. Выбор системы насосов при этом определяется требуемой мощностью и степенью разрежения. Как правило, в этой системе имеется масляный насос для получения форвакуума и многоступенчатый диффузионный насос; между ними иногда встраивают диффузионно-эжекторный насос. Так как после окончания работы нагретый диффузионный насос нельзя непосредственно соединить с окружающей атмосферой, для непрерывности работы следует предусмотреть систему вентилей, при помощи которых можно отключать диффузионный насос от всего агрегата и по мере необходимости вновь подключать его, когда аппаратура будет снова эвакуирована масляным роторным насосом до требуемой величины форвакуума. На это время диффузионный насос присоединяют к другому вспомогательному масляному роторному насосу, который выравнивает потери вакуума, возникающие в закрытой системе в результате негерметичности. В систему встраиваются вымораживающие ловушки, которые предохраняют насосы от попадания паров из аппаратуры, а аппаратуру от проникновения в нее масла.

4. ИЗМЕРЕНИЕ ВАКУУМА

К сожалению, не существует универсального измеряющего прибора, который бы с одинаковой точностью охватывал весь диапазон давлений, применяемых в лаборатории, начиная от барометрического и кончая высоким вакуумом. В настоящее время применяют отдельные манометры, каждый из которых имеет свой диапазон измеряемого давления, а также ряд специальных ограничений. Некоторые манометры выводятся из строя определенными органическими соединениями, другие измеряют давление только тех газов, которые подчиняются закону Бойля, третьи пара́ми своих наполнителей могут «отравить» всю аппаратуру. Обзор, приведенный ниже, составлен с учетом практических требований, предъявляемых в лаборатории, и охватывает лишь небольшую часть существующих приборов для измерения вакуума.

Давления от 760 *мм рт. ст.* до нескольких *мм рт. ст.* можно измерять непосредственно *по разности уровней жидкости в сообщающихся сосудах.* Более высокий вакуум измеряют манометрами разных конструкций. Действие наиболее распространенных типов манометров основано на следующих принципах:

1) на основе закона Бойля можно измерять неизвестное давление по разности уровней жидкостей в манометре. Этот принцип используется в конструкции ртутного манометра Маклеода и ряде других манометров, наполняемых органическими жидкостями;

2) действие *манометра Кнудсена* основано на том, что пластинка, находящаяся между двумя поверхностями, имеющими различную температуру, испытывает в высоком вакууме одностороннее давление, величина которого зависит от степени вакуума;

3) в высоком вакууме теплопроводность разреженного газа зависит от степени откачки. Этот принцип использован в конструкции манометра Пирани;

4) Лэнгмюр и Дэшман предложили конструкции манометров, принцип действия которых основан на зависимости вязкости сильно разреженного газа от давления;

5) в ряде конструкций для измерения вакуума используется зависимость ионизации от степени разрежения. Обычно эти конструкции отличаются друг от друга по источнику ионизации; часть из них предназначена не столько для измерения вакуума, сколько для обнаружения негерметичности.

4.1. Манометры для низкого вакуума (более 1 *мм рт. ст.*)

Наиболее употребительная форма такого манометра показана на рис. 139, *а*, *б*. Это обычный тип манометра, используемый в сочетании с водоструйным насосом. Для большинства работ достаточно, если высота его колена равна 100—200 *мм*. Диаметр трубки должен быть небольшим для

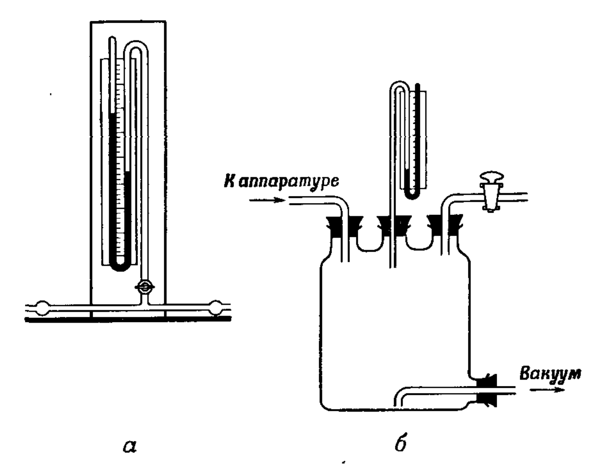


Рис. 139. Манометры для водоструйных насосов.
а — манометр на подставке; *б* — предохранительная склянка с манометром и краном для регулировки вакуума.

того, чтобы для наполнения ее расходовалось возможно меньшее количество ртути. Однако слишком тонкие капилляры невыгодны, так как они часто забиваются и на их стенках задерживается ртуть.

Шкала укрепляется на стойке (рис. 139, *а*) или непосредственно на манометре (рис. 139, *б*). Перед наполнением нового манометра ртутью его необходимо вымыть азотной кислотой, водой и тщательно высушить. Наполнение ртутью проводят следующим способом: встряхиванием переводят в запаянное колено часть ртути и при помощи водоструйного насоса осторожно откачивают манометр, держа его в почти горизонтальном положении. Когда пузырьки воздуха будут удалены из манометра, ртуть осторожно нагревают до кипения в вакууме при непрерывном встряхивании манометра. После дегазации добавляют следующую порцию ртути и повторяют эту операцию до тех пор, пока манометр не заполнится достаточным количеством ртути.

Главные ошибки, которые обычно допускает начинающий экспериментатор при работе с манометром, состоят в том, что воздух в аппаратуру впускается слишком резко и ртуть загрязняется водой. Целесообразно предохранить манометр краном, который открывают только непосредственно

при измерении вакуума. Если в результате неосторожной манипуляции вода из насоса (или, что еще хуже, жидкость, с которой работали в вакууме) попадает в манометр, то его придется разобрать, тщательно вымыть, высушить и снова наполнить сухой ртутью. При наличии влаги манометр покажет гораздо больший вакуум, чем имеющийся в действительности в аппаратуре.

4.2. Манометр Маклеода

Манометр Маклеода [18] представляет собой наиболее распространенный тип вакуумметра для измерения давления в диапазоне 5—10^{-4} *мм рт. ст.* Схема его устройства приведена на рис. 140. После откачки через верхний кран уровень ртути в трубке приблизительно на 760 *мм* выше уровня

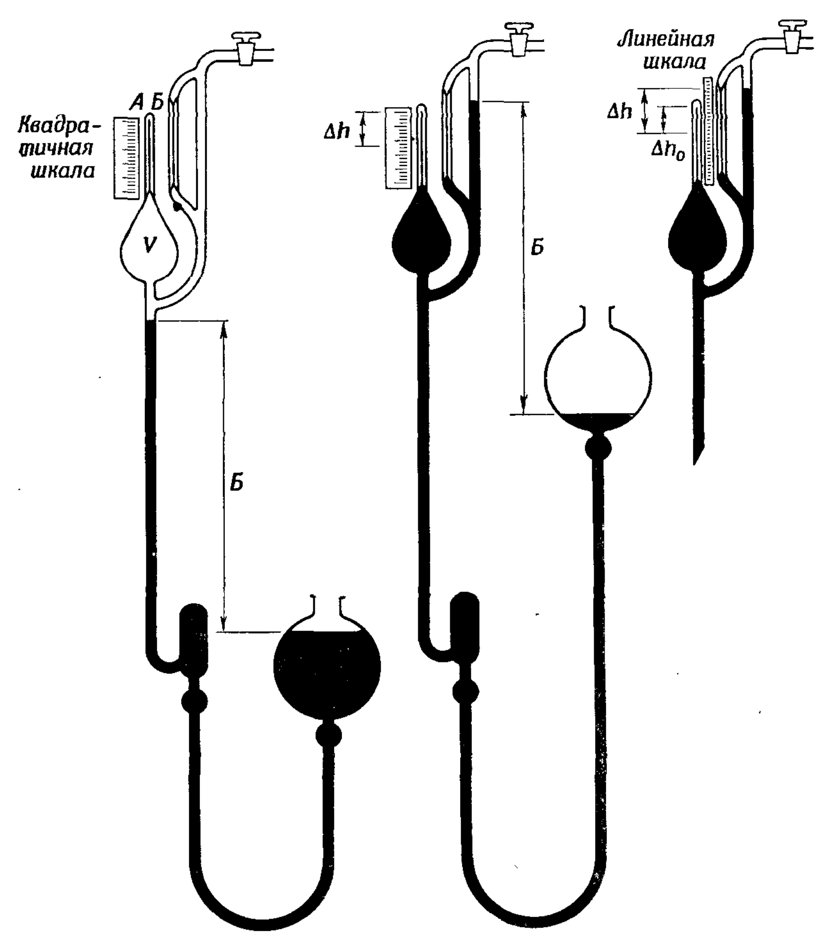


Рис. 140. Манометр Маклеода.

Δh — разность уровней ртути между измерительным капилляром *А* и главным столбиком *Б*.

ртути в резервуаре. Если теперь осторожно повысить уровень резервуара, то ртуть закроет вход в колбочку и начнет давить на находящийся в ней газ. При дальнейшем подъеме сосуда ртуть войдет в капилляр, кото-

рым заканчивается колбочка, газ в нем сжимается до определенного давления, которое измеряют по разности уровней ртути в этом капилляре и в боковом капилляре, идущем к источнику вакуума (рис. 140). Если известен точный объем колбочки с капилляром и объем самого капилляра, то по разности уровней можно рассчитать измеряемый вакуум на основе закона **Бойля.**

Собственно измерение можно проводить двумя способами.

1. Уровень ртути в боковом капилляре поднимают до высоты запаянного конца измерительного капилляра и отсчитывают разность уровней в миллиметрах. Вакуум вычисляют согласно следующему выражению:

$$p=\frac{Sh^2}{V},$$

где p — измеряемый вакуум в *мм рт. ст.*; S — площадь сечения измерительного капилляра; h — наблюдаемая разность уровней ртути, V — объем колбочки с измерительным капилляром.

На основе этого выражения можно заранее изготовить нелинейную шкалу и укрепить ее за измерительным капилляром.

2. Измерительный капилляр калибруют риской. Ртуть при измерении всегда поднимают до этой риски и отсчитывают разницу между этой точкой измерительного капилляра и высотой уровня в боковом капилляре (рис. 140). Вакуум вычисляют по формуле

$$p=\frac{V_k}{V}h,$$

где p — измеряемый вакуум в *мм рт. ст.*; V_k — объем газа в измерительном капилляре, ограниченный риской; V — объем колбочки с измерительным капилляром; h — найденная разность уровней. Шкала, изготовленная при помощи этого уравнения, линейна.

Остановимся теперь на некоторых деталях конструкций манометра Маклеода.

Для чувствительности прибора решающее значение имеет отношение объемов колбочки и измерительного капилляра. Теоретически можно было бы, увеличивая объем колбочки при одновременном уменьшении объема капилляра, достигнуть любой степени точности измерения высокого вакуума.

На практике точность показания манометра ограничивается целым рядом факторов. Большой вес ртути практически препятствует очень большому увеличению объема. Описанный в литературе манометр, наполняемый 30 *кг* ртути [19], для обычной лабораторной практики неприменим. Диаметр измерительного капилляра практически не может быть меньше 0,5 *мм*, так как ртуть при этом прилипает к стенкам и капилляр легко забивается. Практически наиболее выгодными оказались манометры с объемом колбочки 25—250 *мл* и диаметром измерительного капилляра 0,8—1 *мм*.

Для получения точных результатов важно, чтобы измерительный и боковой капилляры имели одинаковый внутренний диаметр, который должен быть постоянным по всей длине капилляров.

Предложены конструкции, которые повышают точность измерения или делают возможным измерение в более широком диапазоне вакуума (рис. 141 и 142). В манометре, изображенном на первом рисунке, резиновый шланг, который мешает при работе с обычным манометром Маклеода (см. ниже), заменен игольчатым вентилем и боковым патрубком для откачки, что устраняет необходимость изменения уровня сосуда. Кроме того,

манометр снабжен предохранителем, в котором задерживается воздух, захватываемый ртутью, и поплавковым вентилем, который устраняет возможность попадания ртути в вакуумную аппаратуру. Этой конструкции присущ основной недостаток обычных манометров Маклеода — ограниченность диапазона измеряемого вакуума.

Более универсален тип манометра, показанный на рис. 142 (так называемый комбинированный манометр Маклеода). Существенным недостатком,

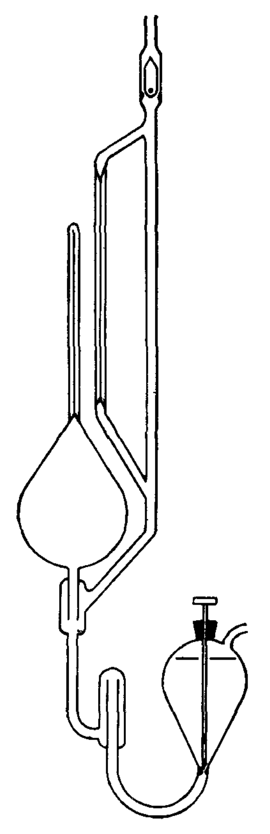


Рис. 141. Модифицированный манометр Маклеода.

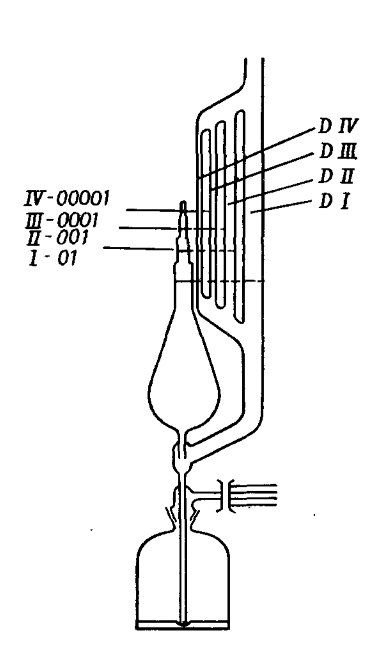


Рис. 142. Комбинированный манометр Маклеода.

из-за которого этот вариант манометра Маклеода не получил широкого применения, является значительная трудность точной калибровки.

На рис. 143 изображена еще одна конструкция без резинового шланга — так называемый поворотный манометр.

Перед наполнением обычного манометра Маклеода очень важно тщательно очистить резиновый шланг сосуда для того, чтобы предотвратить загрязнение ртути. С этой целью рекомендуется прокипятить шланг в растворе соды, тщательно вымыть дистиллированной водой и спиртом и высушить струей сухого чистого воздуха. Для наполнения манометра используют только сухую перегнанную ртуть.

Для того чтобы пары ртути в момент измерения не попадали в откачиваемое пространство, необходимо между манометром и аппаратурой поместить вымораживающую ловушку с жидким воздухом. Манометр отделяет-

ся от вакуумированной аппаратуры краном, который открывается только при измерении.

Калибровку манометра производят при помощи ртути. Манометр укрепляют в перевернутом положении на штативе, откачивают и в измерительный капилляр впускают ртуть. Эту операцию выгодно проводить, пока к манометру еще не припаяна длинная нижняя часть. Вместо нее между колбочкой

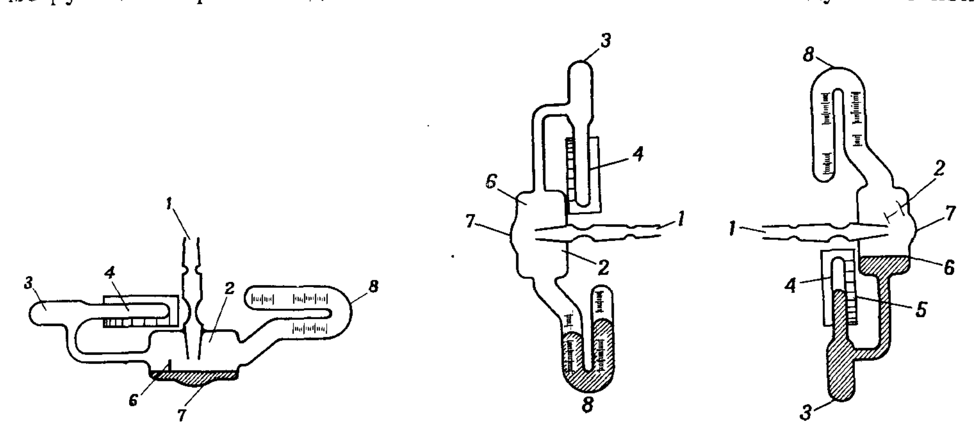


Рис. 143. «Поворотный» манометр Геде.
1, 2 — отводы к аппаратуре; *3, 4, 5* — манометр Маклеода (для диапазона 0,01—4,0 *мм рт. ст.*); *6* — отметка для точной установки уровня ртути; *7* — резервуар для ртути; *8* — манометр для низкого вакуума (2—50 *мм рт. ст.*).

и боковым капилляром припаивают делительную воронку, из которой ртуть удобно наливать в вакуумированную колбу и капилляр. После наполнения колбочки нужным объемом ртути, ртуть выливают и взвешивают.

При *работе с манометром Маклеода* необходимо соблюдать некоторые общие правила. Во-первых, сосуд с ртутью следует поднимать осторожно, чтобы ртуть не попадала в аппаратуру или насос. Не разрешается впускать воздух в манометр до тех пор, пока в колбе и капилляре находится ртуть. Если в измерительном капилляре останется прилипшая ртуть, то ее удаляют либо легким постукиванием по стенке, либо осторожным подогреванием коптящим пламенем. При этом шкалу предохраняют кусочком асбеста.

Главное преимущество манометра этого типа заключается в том, что он является так называемым абсолютным манометром и на основе заранее измеренных параметров его можно откалибровать до 10^{-5} *мм рт. ст.* Другое преимущество заключается в несложности конструкции и простоте калибровки. Ртуть практически не смачивает стенки и не растворяет газы и пары.

Основным недостатком манометра Маклеода, который постоянно следует иметь в виду при работе с ним, является то, что *точность измерения гарантирована только для идеальных газов*. Пары воды и большинства органических веществ ведут себя совсем по-иному и в их присутствии нельзя судить по показаниям манометра о действительном вакууме в аппаратуре.

Далее, манометр Маклеода неприменим для контроля быстрого изменения вакуума в аппаратуре. Как правило, на одно измерение уходит около 15 *сек*, в течение которых манометр бывает отсоединен от измеряемого вакуума. Резиновый шланг манометра поглощает воздух, быстро стареет и может дать трещины. Наконец, при неосторожном обращении не исключена возможность попадания ртути в аппаратуру, что может оказать губительное влияние на спаянные металлические соединения.

4.3. Манометры со сложными органическими эфирами в качестве наполнителей

Для измерения высокого вакуума ртуть невыгодна по двум причинам: с одной стороны, она обладает относительно высокой упругостью паров, с другой — большим удельным весом. Поэтому были сконструированы манометры, которые имеют в качестве наполнителей *нелетучие сложные*

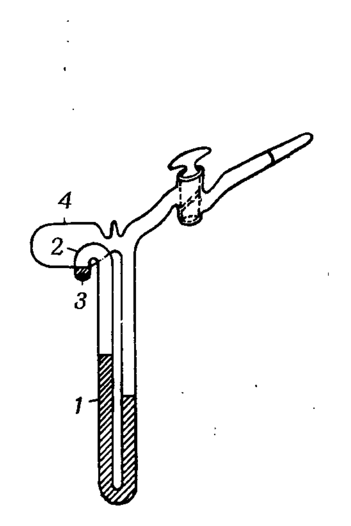


Рис. 144. Манометр Долейшека и Кунзла.

1 — манометр; *2* — запаянное плечо, наполненное мерной жидкостью и ртутью; *3* — капля ртути; *4* — обогреваемая колбочка для дегазации манометра.

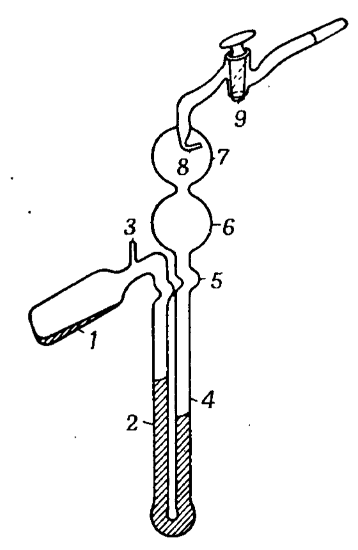


Рис. 145. Манометр Бачковского и Славика.

1 — обогреваемая колбочка для дегазации; *2* и *4* — плечи манометра, *3* — запаянная трубка; *5* — изгиб, препятствующий попаданию жидкости в сосуды *1*—*6* при наклонном положении манометра; *6* и *7* — пространство для конденсации жидкости (во время ее перегонки при наполнении манометра); *8* и *9* — отводы к аппаратуре.

эфиры (дибутилфталат, *н*-бутилбензилфталат и т. д.). Эти вещества по сравнению со ртутью имеют в 1000 раз меньшую упругость паров и приблизительно в 13 раз меньший удельный вес, однако существенный их недостаток заключается в том, что они растворяют многие газы и пары, вследствие чего показания манометра становятся менее точными или вообще неправильными.

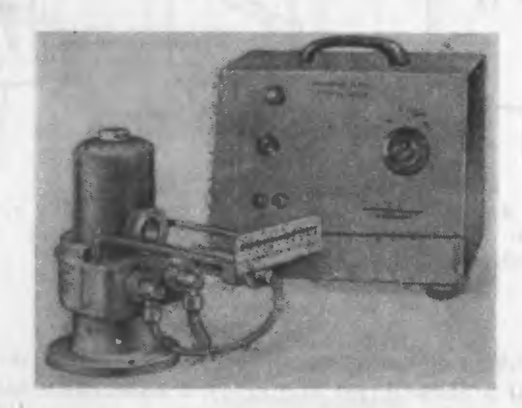
Эта проблема была решена несколькими способами. Один из них заключается в том, что плечо манометра не запаивают, а поддерживают в нем непрерывно высокий вакуум при помощи эффективного диффузионного насоса. Иначе решили этот вопрос Долейшек и Кунзл [9], улучшив оригинальную конструкцию Мальмберга и Николаса [17], в котором происходит бурная дегазация наполнителя, вследствие чего показания манометра иногда бывают неправильными. В манометре Долейшека и Кунзла (рис. 144) этот недостаток устранен тем, что в запаянной изогнутой части манометра оставляют небольшое количество ртути и дегазация протекает более равномерно. Как и для всех манометров этого типа, наполнитель необходимо надежно защитить от длительного контакта с воздухом при нормальном давлении. При помощи этого манометра можно измерить вакуум приблизительно

до 10^{-2} *мм рт. ст.* Преимуществом манометра является несложная конструкция; недостаток состоит в наличии ртути, которая со временем реагирует с наполнителем, что снижает точность измерения.

Простотой конструкции и точностью измерения вакуума до 10^{-6} *мм рт. ст.* отличается манометр, предложенный Бачковским и Славиком [8], в котором в качестве наполнителя используют *н*-бутилбензилфталат (рис.145). При работе с этим манометром не требуются вымораживающие ловушки и пары наполнителя не соприкасаются с аппаратурой. В отличие от манометра Маклеода он дает точные показания даже в присутствии паров и газов, не подчиняющихся закону Бойля, и позволяет непрерывно следить за изменением вакуума. Однако манометр непригоден для работы с рядом веществ, пары которых вступают в химическую реакцию с *н*-бутилбензилфталатом.

4.4. Манометр Кнудсена

Принцип действия этого манометра был кратко описан во введении (стр. 140) и схематически представлен на рис. 146. Это один из лучших манометров для измерения вакуума в области 10^{-3}—10^{-6} *мм рт. ст.* Он не



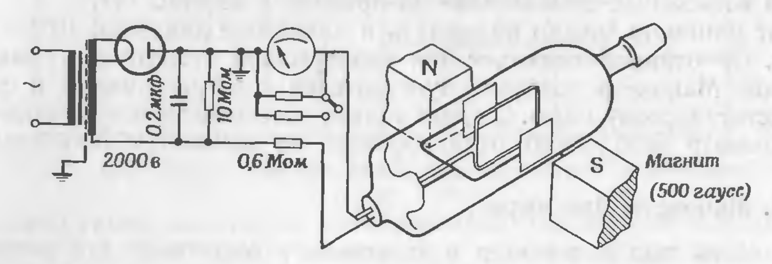


Рис. 146. Манометр Кнудсена.

имеет жидкого наполнителя, дает точные показания в присутствии любых газов или паров и его можно применять для непрерывного измерения вакуума.

4.5. Манометр Пирани

В основу манометра Пирани положен принцип зависимости теплопроводности газа от разрежения. Манометр состоит из металлической спирали, имеющей высокий температурный коэффициент электропроводности (пла-

тина, вольфрам и т. п.). При данном напряжении сила тока, проходящего через спираль, зависит от ее температуры. Температура же зависит от того, как быстро охлаждается спираль окружающей средой, т. е. от теплопроводности разреженного газа, которая определяется степенью разрежения.

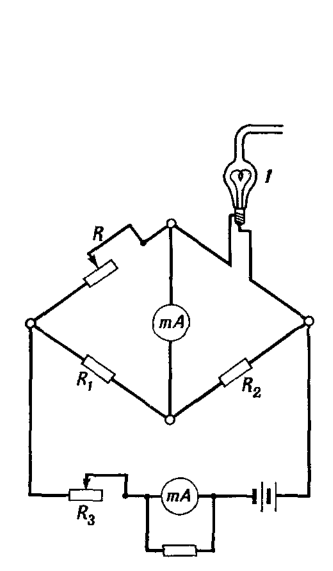


Рис. 147. Схема манометра Пирани.

1—измерительная колбочка.

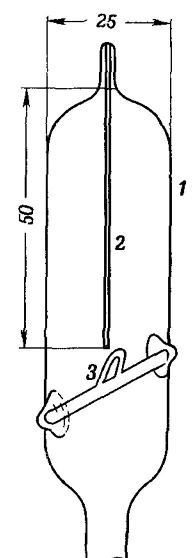


Рис. 148. Манометр Лэнгмюра.

1 — колбочка, 2 — кварцевая нить; 3 — стеклянная палочка с запаянным куском железа.

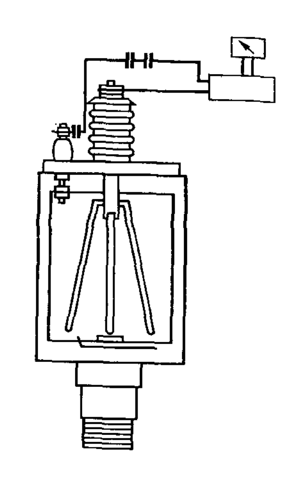


Рис. 149. Ионизационный манометр «Альфатрон».

Обычно параллельно с измерительной спиралью включают эталонную спираль, помещенную в запаянную колбочку с известным высоким вакуумом. Одна из возможных схем манометра приведена на рис. 147.

Этот манометр можно применять в диапазоне давлений 10^{-1}—10^{-4} *мм рт. ст.* Он отлично подходит для непрерывной регистрации вакуумных процессов. Манометр довольно чувствителен к сотрясениям и к сильному электростатическому полю. Он дает только относительные величины, и каждый манометр необходимо откалибровать по манометру Маклеода.

4.6. Манометр Лэнгмюра

Вязкость газа изменяется в зависимости от степени его разрежения. Если раскачать в газе кварцевую нить, то время, за которое амплитуда вибрирующей нити уменьшится наполовину, будет находиться в прямой зависимости от вязкости среды и, следовательно, может служить мерой степени разрежения [16]. Схема главной части такого манометра изображена на рис. 148. К верхней части колбы, присоединенной нижним тубусом к вакуумной аппаратуре, припаяна кварцевая нить. Первоначально нить раскачивают при помощи стеклянного вращающегося стержня с запаянным куском железа. Стержень поворачивают посредством магнита. Затухание амплитуды колебаний нити наблюдают при помощи оптического устройства.

Преимущество этого манометра состоит в том, что он целиком изготовлен из стекла, вследствие чего его можно использовать в присутствии любых

реакционноспособных газов и паров. Он занимает мало места и эффективно работает в диапазоне давлений $1-10^{-5}$ *мм рт. ст.*

Поскольку манометр Лэнгмюра приходится калибровать для каждого данного газа, его нельзя использовать в лаборатории в качестве универсального измерительного прибора.

4.7. Ионизационные манометры

В этих манометрах ионизация разреженного газа вызывается *α-лучами*, источником которых служит радий. Схема такого манометра приведена на рис. 149 [10]. Он позволяет измерять вакуум в диапазоне давлений $10-10^{-3}$ *мм рт. ст.* Его так же, как и манометр Лэнгмюра, необходимо калибровать для каждого данного газа.

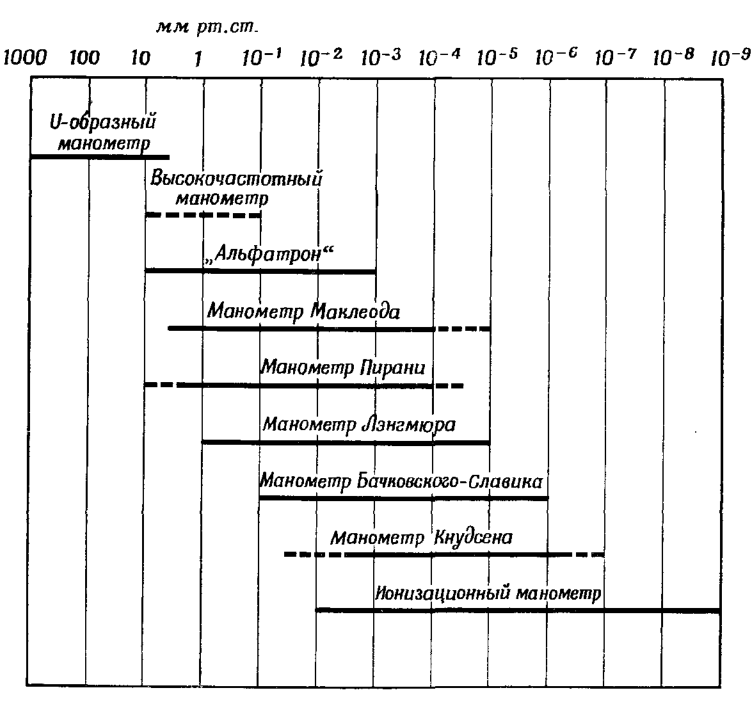


Рис. 150. Сводка рабочих диапазонов различных манометров.

В конструкции некоторых ионизационных манометров используются *триодные лампы*. Ими можно пользоваться только в случае газов, не разлагающихся при накаливании триода. Рабочий диапазон колеблется от 10^{-2} *мм* и даже до 10^{-9} *мм рт. ст.*

Для сравнения диапазонов, в которых можно применять отдельные типы манометров, на рис. 150 приведены их рабочие характеристики.

5. КРАНЫ, ЗАТВОРЫ И РЕГУЛИРОВКА ВАКУУМА

Стеклянную или металлическую высоковакуумную аппаратуру изготавливают с применением различных соединений, шлифов, уплотнений затворов и кранов. Применяют как обычные, так и высоковакуумные стек-

лянные краны, показанные на рис. 151. Они уплотняются смазками, описанными в разделе 3.7. Если смазки плохого качества, то при поворачивании крана в высоком вакууме выделяются газы, вследствие чего вакуум ухудшается. При больших диаметрах трубок выгоднее использовать металлические краны.

Если применение кранов нежелательно, то для перекрывания системы можно использовать барометрический принцип. При небольшой разнице в вакууме в отдельных частях системы можно использовать затвор, показанный на рис. 152.

Часто приходится работать при менее высоком вакууме, чем тот, который дает насос. В случае водоструйного насоса эту задачу можно решить

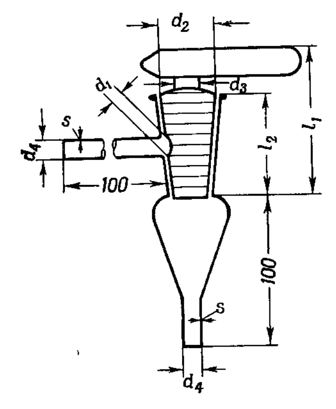


Рис. 151. Стеклянный кран для работы в высоком вакууме.

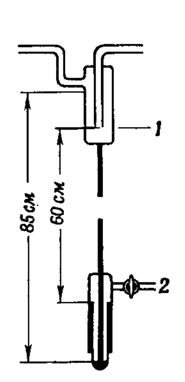


Рис. 152. Отсоединение вакуума при помощи ртути.
1 — присоединение к форвакуумному насосу; 2 — присоединение к высоковакуумному насосу.

впусканием воздуха в предохранительную склянку при помощи крана (рис. 136). При работе с масляным насосом лучше вакуумный шланг между насосом и аппаратурой сжать винтовым зажимом. Целесообразно поместить в сжимаемую часть шланга кусок проволоки. Конечно, такой прием не гарантирует постоянной редукции вакуума.

Для точной регулировки вакуума имеются специальные устройства, подробно описанные в обзоре Славика [20].

Одно из самых простых регулирующих устройств представлено на рис. 153, *а*. Оно представляет собой гибкую металлическую трубку, суженную в изогнутой части. При завертывании винта сечение U-образной трубки уменьшается.

Устройство, которое позволяет понизить, но не регулировать вакуум, изображено на рис. 153, *б*.

Более совершенное устройство, позволяющее осуществить регулировку вакуума, приведено на рис. 154. Пористая палочка или, лучше, трубочка пропускает воздух в зависимости от того, насколько она погружена в ртуть.

В лаборатории органической химии чрезвычайно важно поддерживать постоянный вакуум в процессе перегонки и фракционирования. Для этого служат маностаты, описанные в гл. XI.

При выравнивании давлений необходимо повышать давление в вакуумированной аппаратуре достаточно медленно (например, при впуске воздуха в вакуум-эксикатор).

Если необходимо впустить газ в вакуумированную аппаратуру возможно медленнее, то можно использовать устройство, предложенное Славиком [20] (рис. 155). Главной частью этого устройства является стеклянная

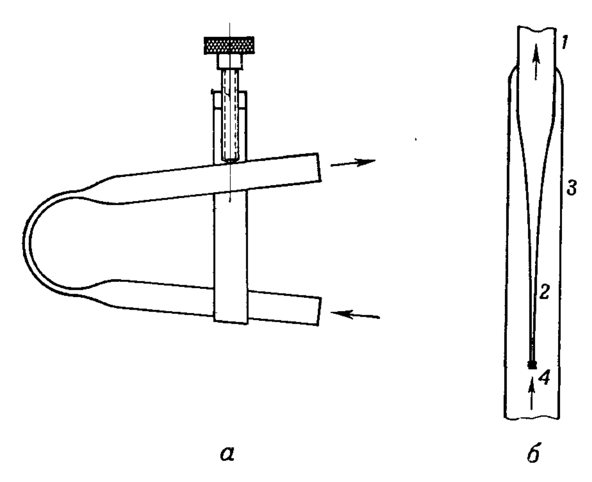


Рис. 153. Устройство для регулировки вакуума

а — гибкая трубка; *б* — капилляр с пористой пластинкой. *1* и *3* — стеклянные трубки; *2* — капилляр; *4* — пористая пластинка.

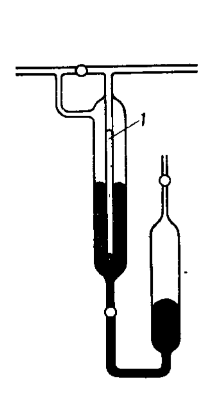


Рис. 154. Регулятор вакуума с палочкой из пористого материала.

1 — палочка из пористого материала.

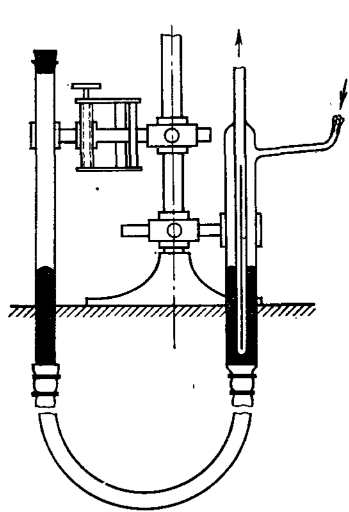


Рис. 155. Система для тонкой регулировки впуска воздуха в аппаратуру, предложенная Славиком.

Справа — трубка с продольным отверстием, погруженная в ртуть, слева — трубка для установления уровня ртути.

трубочка, запаянная на одном конце и имеющая продольное отверстие. Ее изготовляют, сделав продольный надрез на трубочке и осторожно прикасаясь к нему накаленной проволокой. Повышая или понижая уровень ртути в приборе, можно тонко регулировать струю газа, впуская его со скоростью до 0,01 *мл/час*.

ЛИТЕРАТУРА

Обзорные работы

1. Holland-Merten E. L., Handbuch der Vakuumtechnik, Halle, 1950.
2. Inananandа S., High Vacua, Nostrand Co., New York, 1947.
3. Jaeckel R., Chimia, **5**, 129 (1951).
3a. Mönch G. C., Neues und Bewährtes aus Vakuumtechnik, VEB, W. Knapp Verlag, Halle (Saale), 1959.
4. Sanderson, Vacuum Manipulation of Volatile Compounds, New York—London, 1948.
5. Strong J., Procedures in Experimental Physics, Prentice Hall, New York, 1947.
6. Sullivan H. M., Rev. Sci., Inst., **19**, 1 (1948).
7. Vacuum Physics, Symposium, J. Sci. Inst. Supplement, № 1, 1950.
7a. Ярвуд Дж., Техника высокого вакуума, М.— Л., 1960.
7б. Данилин Б. С., Конструирование вакуумных систем, М.— Л., 1949.
7в. Дэшман С., Научные основы вакуумной техники, М., 1964.

Оригинальные работы

8. Bačkovský J. M., Slavík J. B., Čas. pro mat. a fys., **55**, 72 (1936).
9. Dolejšek V., Kunzl V., Čas. pro mat. a fys., **55**, 69 (1936).
10. Downing J. R., Mellen G., Rev. Sci. Inst., **17**, 218 (1946).
11. Friesen S., Rev. Sci. Inst., **11**, 364 (1940).
12. Gaede W., Ann. d. Phys., **41**, 337 (1913).
13. Hickmann K., J. App. Phys., **11**, 303 (1940).
14. Holweck F., Compt. Rend., **177**, 43 (1923).
15. International Critical Tables III, McGraw Hill, New York, 1928.
16. Langmuir I., J. Am. Chem. Soc., **36**, 107 (1913).
16a. Laporte H. G., Vakuummessungen, VEB, Verlag Technik, Berlin, 1955.
17. Malmberg C. G., Nicholas W. W., Rev. Sci. Inst., **3**, 440 (1932).
18. McLeod, Phil. Mag., **47**, 110 (1874).
19. Rosenberg P., Rev. Sci. Inst., **10**, 131 (1939).
20. Slavík J. B., Ventily pro regulaci tlaku plynu, Praha, 1937.
21. Wansbrough-Jones O. H., Proc. Roy. Soc., **127A**, 530 (1930).

ГЛАВА **VII**

Фильтрование, декантация и прессование

И. ЭРНЕСТ,
Б. КЕЙЛ

1. ФИЛЬТРОВАНИЕ. ОБЩАЯ ЧАСТЬ

1.1. Теория фильтрования

Несмотря на кажущуюся простоту, фильтрование — один из процессов, чрезвычайно сложных для математического выражения, так как оно зависит от множества различных факторов. Для наглядности ниже перечислены факторы, которые, согласно Гентеру [22], следует учитывать при фильтровании жидкостей.

1. Эффективность фильтрующей поверхности.
2. Разность давлений по обе стороны фильтра.
3. Характер твердых компонентов фильтруемой смеси, т. е. их вязкость, размер частиц, сжимаемость.
4. Количество жидких компонентов в фильтруемой смеси и в осадке на фильтре, а также их вязкость.
5. Скорость осаждения твердых веществ в отфильтровывающемся осадке.
6. Сопротивление фильтрующего материала прохождению фильтрата.
7. Сопротивление осадка на фильтре прохождению фильтрата.
8. Вязкость фильтрата.
9. Температура.

Наибольшее значение имеет *скорость* фильтрования. Большинство выражений для ее вычисления выводится из предположения, что явление фильтрования в принципе подобно прохождению жидкостей через капиллярные трубки и может быть выражено вариантом дифференциального уравнения Пуазейля. Так, например, Сперри [38] приводит уравнение

$$Q=\sqrt{\frac{2PKT}{R\%}+\left(\frac{KP_m}{R\%}\right)^2}-\frac{KR_m}{R\%},$$

где Q — количество фильтрата; P — разность давлений по обе стороны фильтра; T — продолжительность фильтрования; R — сопротивление вещества; R_m — сопротивление фильтрующего материала и % — процентное содержание твердого вещества в фильтруемой смеси.

Это выражение дает удовлетворительное значение для скорости фильтрования смесей, твердые частицы которых несжимаемы. В этом случае при прочих равных условиях скорость фильтрования прямо пропорциональна давлению и обратно пропорциональна толщине слоя осадка на фильтре.

Однако нередко твердые частицы на фильтре обладают определенной степенью сжимаемости. В соответствии с данными Рута и сотрудников [33].

эта деформация вызывается неравномерным давлением, которое в свою очередь связано с изменением кинетической энергии фильтрата. На поверхности осадка это давление незначительно, и новые частички осадка прижимаются к частицам, находящимся на фильтре, лишь силой тяжести. Под поверхностью осадка, где ток фильтрата более быстрый (потому что одно и то же количество фильтрата должно в единицу времени проходить через меньшую площадь), давление больше и деформируемые частицы стремятся заполнить пустоты (см. также [16]). Таким образом, в случае сжимаемых твердых веществ сопротивление осадка на фильтре не прямо пропорционально его толщине, и вычисление значений скорости фильтрования значительно усложняется.

Следует отметить, что физико-математическая обработка процесса фильтрования практически имеет смысл только в случае производственных операций, когда при фильтровании определенных смесей можно подобрать лучшие условия, учитывая влияние всех факторов. В лабораторной практике можно довольствоваться качественной оценкой общих закономерностей.

2. ФИЛЬТРОВАНИЕ ЖИДКОСТЕЙ

2.1. Предварительная обработка жидкостей

Фильтрование обычно осуществляется с бо́льшим трудом в тех случаях, когда твердая фаза представляет собой очень мелкие или аморфные частицы, забивающие фильтр. В этих случаях фильтрование можно облегчить соответствующей предварительной обработкой смеси.

Если твердая фаза в исходной смеси легко осаждается, то можно большую ее часть удалить перед самим фильтрованием путем *декантации* (стр. 175). Если твердое вещество осаждается с трудом, то для той же цели может быть использовано *центрифугирование* (стр. 179). Часто перед фильтрованием мелкий или аморфный осадок удается *скоагулировать*, т. е. превратить его в осадок с частицами бо́льшего размера, которые лучше фильтруются. Коагуляция достигается нагреванием или кипячением смеси, а иногда прибавлением электролитов.

Фильтрование смесей, содержащих вещества, которые забивают фильтр и образуют на нем вязкие слои, с трудом пропускающие фильтрат, часто облегчается добавлением *вспомогательных материалов* (инфузорная земля и т. п.), которые снижают сопротивление осадка на фильтре.

В случае жидкостей, которые при обычной температуре являются слишком вязкими, часто удается облегчить фильтрование *повышением температуры*. Фильтрование вязких концентрированных растворов облегчается *разбавлением растворителем* [32], который по окончании фильтрования в случае необходимости можно опять отогнать.

2.2. Фильтрование под действием собственного веса жидкостей

Наиболее простым способом фильтрования жидкостей является операция, при которой протекание жидкости через фильтр обусловлено только *гидростатическим давлением* фильтруемой смеси. Фильтрование под действием собственного веса жидкостей (обычное фильтрование) по сравнению с фильтрованием при пониженном давлении (отсасыванием) или с фильтрованием под повышенным давлением протекает, особенно в случае кон-

центрированных растворов и вязких жидкостей, лишь очень медленно. При обычном фильтровании жидкая фаза отделяется от твердых компонентов неполностью, и поэтому этот способ фильтрования применяют в органических лабораториях исключительно в тех случаях, когда отфильтрованные твердые вещества не нужны, например для удаления механических загрязнений из растворов органических веществ при кристаллизации или отделении твердых осушающих реагентов от органических жидкостей по окончании сушки. Обычное фильтрование имеет преимущество перед другими видами тогда, когда надо фильтровать *горячие концентрированные растворы кристаллических веществ* или *растворы кристаллических веществ в летучих растворителях.* При фильтровании в вакууме в этих случаях происходит быстрое испарение растворителей под фильтром, что приводит к резкому охлаждению фильтрата и прекращению фильтрования, так как фильтр забивается выделяющимися кристаллами.

Оборудование для фильтрования

Оборудование для фильтрования очень несложно и состоит из воронки, фильтра и приемника, в котором собирается фильтрат.

Наиболее употребительные типы *воронок* приведены на рис. 156. Чаще всего используют обычные гладкие воронки с суживающимся концом (рис. 156, *а*). Для фильтрования большинства органических веществ применяют относительно широкие воронки, особенно для горячих насыщенных растворов твердых веществ, так как при употреблении узких воронок последние могут забиться выделяющимися кристаллами. В этих случаях удобны укороченные воронки, в которых фильтрат не успевает охладиться (рис. 156, *б*).

Для быстрого фильтрования больших количеств жидкостей в некоторых лабораториях употребляют рифленые воронки (рис. 156, *в*), неровные стенки которых при применении гладких фильтров увеличивают эффективную фильтрующую поверхность. Для фильтрования подвижных жидкостей, например разбавленных водных растворов, и для аналитических работ употребляют различные типы рифленых (аналитических) воронок.

Конусность всех перечисленных выше воронок колеблется в интервале 58—62°.

В качестве фильтрующего материала используют различные сорта *фильтровальной бумаги* (о сортах фильтровальной бумаги см. стр. 43). Выбор соответствующей фильтровальной бумаги для фильтрования смеси определенного состава имеет большое значение в органическом синтезе, где часто приходится фильтровать концентрированные, вязкие или легко кристаллизующиеся растворы и важна максимальная скорость фильтрации. В таких случаях необходимо выбирать наименее плотную фильтровальную бумагу, которая, однако, должна полностью отвечать требованиям, предъявляемым к чистоте фильтратов.

Форма фильтра также определяется свойствами фильтруемых жидкостей. В отличие от аналитических лабораторий, в которых разбавленные растворы обычно фильтруют через гладкие фильтры, в органических лабораториях в целях быстрого фильтрования необходимо использовать фильтры с возможно большей эффективной фильтрующей поверхностью, например так называемые *складчатые фильтры.*

Главное условие при изготовлении складчатого фильтра состоит в том, чтобы фильтр имел достаточно острый конец и чтобы фильтровальная бумага не была испорчена многократным сгибанием. Способ изготовления

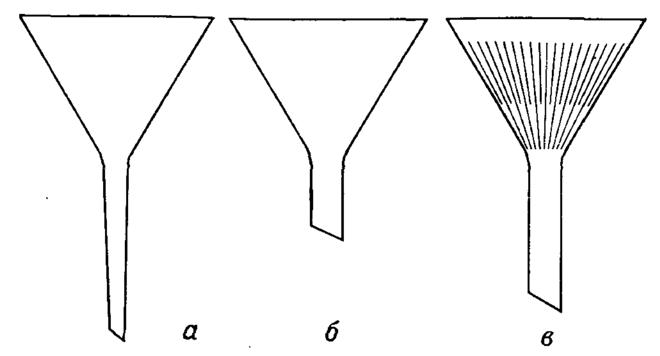


Рис. 156. Фильтровальные воронки.

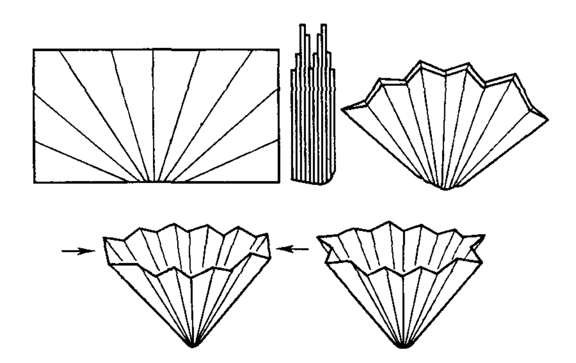


Рис. 157. Способ изготовления складчатого фильтра из прямоугольного листа фильтровальной бумаги.

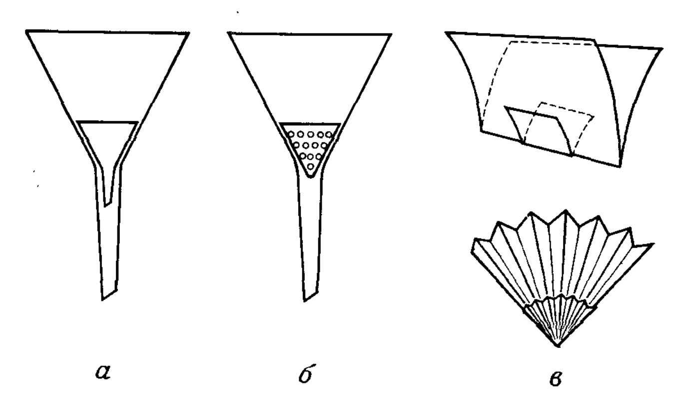


Рис. 158. Меры предосторожности, принимаемые против прорывания кончика фильтра.

а — маленькая воронка; *б* — дырчатая конусообразная вкладка; *в* — уплотнение кончика фильтра.

складчатого фильтра из прямоугольного куска бумаги показан на рис. 157. Прежде чем поместить сложенный фильтр в воронку, его разворачивают перегибают так, чтобы внешняя сторона фильтровальной бумаги, которая при сгибании обычно слегка загрязняется, оказалась на внутренней стороне фильтра. Этим устраняется возможность занесения в фильтрат волокон фильтровальной бумаги и других загрязнений.

При употреблении воронок большого диаметра, особенно при фильтровании горячих растворов, имеется опасность, что фильтровальная бумага разорвется под давлением фильтруемой жидкости. Для устранения этой опасности в большую воронку вставляют маленькую воронку (рис. 158, *а*) или специальную дырчатую металлическую или фарфоровую вставку (рис. 158, *б*). Иногда основной фильтр укрепляют, вкладывая в него небольшой складчатый фильтр. Если складчатый фильтр изготовляется самим экспериментатором, то *лучше фильтровать через два сложенных вместе складчатых фильтра* (рис. 158, *в*).

Гладкие бумажные фильтры в органических лабораториях употребляют сравнительно редко, как правило, для фильтрования небольших количеств жидкостей или при аналитических и других работах, когда остающиеся на фильтре твердые вещества не имеют значения для выполнения эксперимента. Гладкий фильтр изготовляют из круглого листа фильтровальной бумаги двукратным сгибанием его так, как это показано на рис. 159. Изготовленные таким образом фильтры хорошо размещаются в обычных воронках, особенно в аналитических, имеющих стандартную конусность. Размер складчатых и гладких фильтров должен быть таким, чтобы фильтр на несколько миллиметров не доставал до края воронки (рис. 160, *а*).

Помимо фильтровальной бумаги, в качестве фильтрующего материала можно употреблять некоторые волокнистые массы. Так, летучие органические жидкости, которые на большой поверхности складчатого фильтра сильно испаряются и увлажняются вследствие конденсации водяных паров из воздуха, целесообразно фильтровать через *вату, стеклянную вату, асбест* и т. п. (рис. 160, *б*).

Фильтрование является обычно вспомогательной операцией, которая предшествует дальнейшей обработке фильтрата. Выбор приемника, т. е. сосуда, в котором собирается фильтрат, определяется тем, что́ предполагают делать с фильтратом по окончании фильтрования. В зависимости от этого в качестве приемника употребляют кристаллизаторы, стаканы, колбы Эрленмейера (при кристаллизации) или другие типы колб (в зависимости от того, должен ли фильтрат подвергаться перегонке или нагреванию с обратным холодильником) и т. п.

Воронку с фильтром помещают в металлическое или деревянное *кольцо*, укрепляемое на штативе, или вставляют ее непосредственно в горло колбы. В последнем случае иногда (особенно если горло колбы влажное) необходимо помещать под воронку кружок фильтровальной бумаги, чтобы воздух, вытесняемый фильтратом, мог выходить из колбы.

Проведение фильтрования

При фильтровании чрезвычайно важен правильный выбор размеров оборудования. Надо стремиться к тому, чтобы фильтрование было не только эффективным, но и достаточно быстрым, и чтобы при этом не терялись большие количества фильтруемого вещества. Для быстрого фильтрования удобны большая воронка и большой фильтр. Однако в этом случае потери

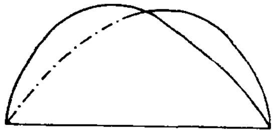


Рис. 159. Изготовление гладкого фильтра из круглого листа фильтровальной бумаги.

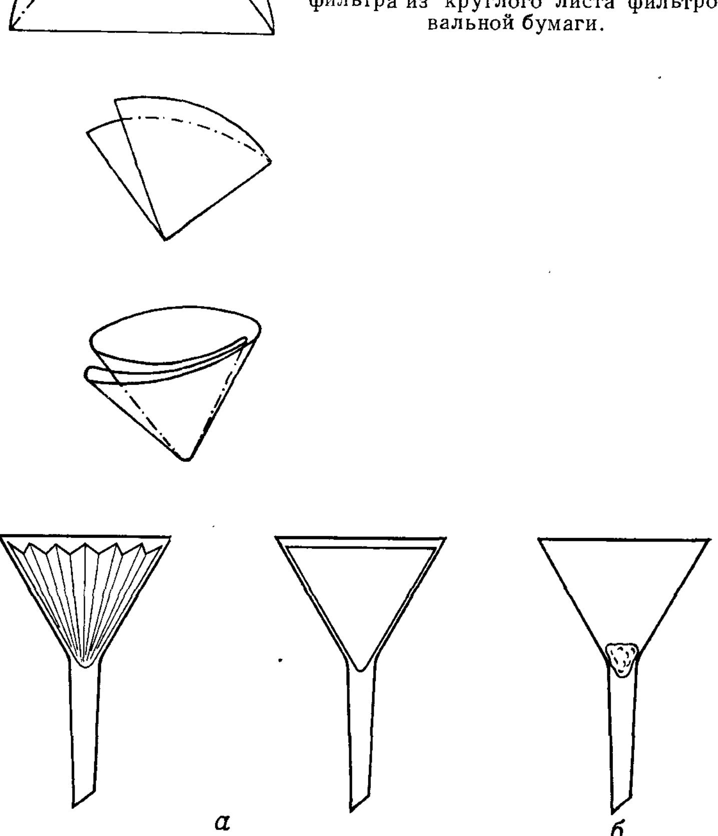


Рис. 160. Простое оборудование для фильтрования.
а — правильный размер складчатого и гладкого фильтров; *б* — фильтрование через комочек ваты.

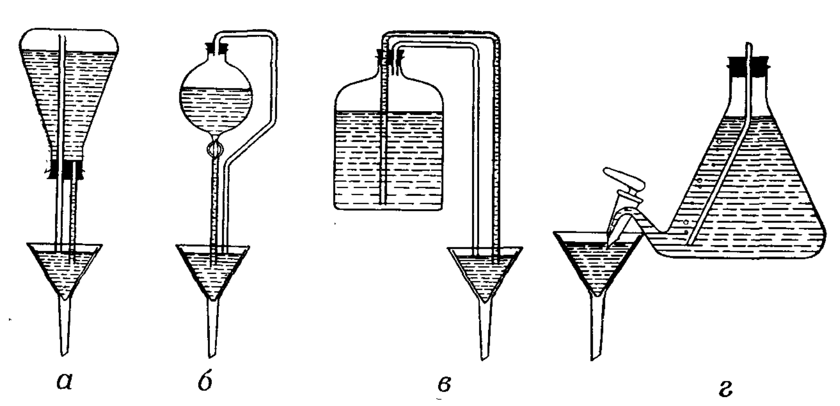


Рис. 161. Устройства для автоматического доливания жидкости на фильтр.

за счет вещества, которое остается на фильтрующем материале и на стенках воронки, довольно велики. Наоборот, небольшая воронка и небольшой фильтр выгодны по соображениям экономии, однако они мало подходят для фильтрования больших объемов, потому что фильтрование через них производится слишком малыми порциями. Таким образом, следует выбирать средние размеры фильтра в зависимости от целей фильтрования в каждом конкретном случае.

Размер фильтра всегда должен соответствовать размерам воронки (рис. 160, *а*). Фильтрование при помощи фильтра, выступающего из воронки, связано с потерями фильтруемой жидкости. В некоторых случаях такие потери могут быть уменьшены, если покрыть воронку часовым стеклом. В случае слишком маленького фильтра и относительно большой воронки при доливании жидкости возможно попадание фильтруемой смеси в приемник.

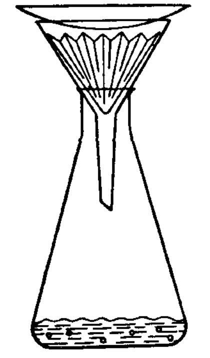


Рис. 162. Фильтрование при нагревании. Способ нагревания воронки с фильтром парами растворителя непосредственно перед фильтрованием.

Скорость фильтрования прямо пропорциональна гидростатическому давлению фильтруемой жидкости, в связи с чем выгодно в процессе фильтрования непрерывным доливанием поддерживать постоянный уровень жидкости на фильтре. При работе с большими количествами жидкостей удобно наладить непрерывное автоматическое доливание жидкости на фильтр. На рис. 161, *б* и *в* [12, 40] изображены простые устройства для автоматического доливания, которые можно легко собрать в лабораторных условиях. Сосуд с жидкостью во всех случаях закрывают пробкой, снабженной трубкой для выхода жидкости и трубкой для поступления воздуха. Уровень нижнего конца трубки для поступления воздуха определяет высоту уровня жидкости на фильтре. Если уровень понижается, то воздух проникает внутрь сосуда и выдавливает жидкость на фильтр. В результате уровень жидкости на фильтре повышается и тем самым закрывается доступ воздуху внутрь сосуда. Устройство, изображенное на рис. 161, *г* [21], представляет собой колбу Эрленмейера с выступающим краном у дна. Высота уровня жидкости на фильтре определяется уровнем нижнего конца трубки для поступления воздуха, которая укреплена в пробке. При пользовании прибором, представленным на рис. 161, *а*, рекомендуется, особенно при большом количестве жидкости, тщательно закреплять пробку в горле колбы.

Специального упоминания заслуживают способы *фильтрования горячих растворов*. Такое фильтрование употребляется при кристаллизации, когда горячие насыщенные растворы твердых веществ очищают от нерастворимых примесей. В некоторых случаях при нагревании фильтруют органические жидкости, которые при обычной температуре либо слишком вязки либо кристаллизуются. Чаще всего в этих случаях работают с обычным оборудованием для фильтрования, состоящим из воронки и складчатого фильтра. При этом следует тщательно выбрать сорт фильтровальной бумаги и подбирать размер фильтра и воронки так, чтобы фильтрование могло проходить достаточно быстро. При употреблении слишком плотного или недостаточно большого фильтра жидкость на нем охлаждается, и в случае концентрированных растворов поры фильтра или конец воронки могут оказаться забитыми выделившимися кристаллами. О том, как устранить это неудобство, сказано в гл. IX (стр. 201).

Прежде чем налить горячий раствор на фильтр, оборудование для фильтрования подогревают, пропуская через него небольшое количество чистого горячего растворителя. Воронку и фильтр можно обогреть также парами растворителя, если последний в приемнике нагреть до кипения на бане (рис. 162). Воронку в этом случае покрывают часовым стеклом.

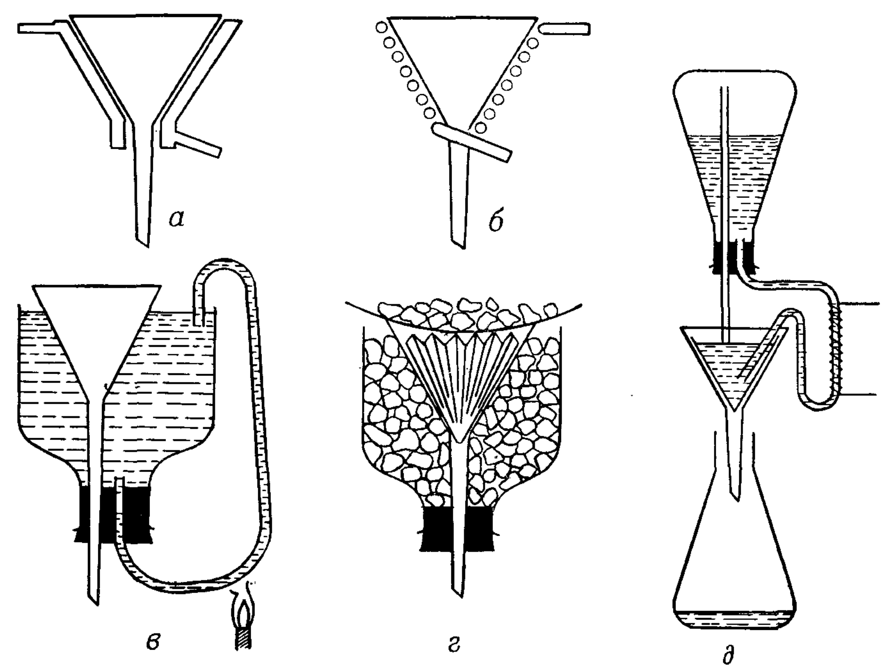


Рис. 163. Устройства для фильтрования при нагревании и при пониженной температуре.

а и б — бани для фильтровальных воронок; в — простое устройство для фильтрования при нагревании, изготовленное из склянки с отрезанным дном; г — фильтрование при пониженной температуре; д — фильтрование с автоматическим доливанием жидкости на фильтр.

Непосредственно перед наливанием раствора на фильтр растворитель из приемника выливают, для того чтобы он не разбавлял фильтрат.

В процессе фильтрования следует постоянно поддерживать высокий уровень жидкости на фильтре, чтобы фильтрование протекало возможно быстрее и чтобы избегать охлаждения жидкости.

Если фильтрование протекает так медленно, что фильтруемая жидкость на фильтре значительно охлаждается, то целесообразно *подогревать фильтруемый раствор*. В этом случае воронку с фильтром помещают в конусообразную медную баню, между двойными стенками которой пропускают водяной пар или горячий воздух (рис. 163, *а*). Воронку и фильтр можно подогревать также при помощи специальной спирали из медных трубок (рис. 163, *б*). Пауль [29] описал металлическое устройство, в котором через обогревательную спираль пропускаются пары жидкости с соответствующей температурой кипения. Пары после прохождения спирали конденсируются в холодильнике, и конденсат снова возвращают в кипятильную колбу. Устройства для горячего фильтрования, выпускаемые серийно, обычно снабжаются рубашкой с электрообогревом и имеют круглое отверстие для воронки.

Простое устройство для фильтрования горячих растворов можно соорудить из обычной склянки с отрезанным дном (рис. 163, *в*) [15]. На рис. 163, *д* изображено устройство для горячего фильтрования больших количеств жидкости с автоматическим доливанием ее на фильтр [44].

Для фильтрования *при низких температурах* можно использовать устройства, представленные на рис. 163, *а* и *б*, пропуская через рубашку или змеевик охлаждающую жидкость. Простое устройство для фильтрования при охлаждении можно изготовить из склянки с отрезанным дном (рис. 163, *г*). Пространство между воронкой и стенками склянки заполняют льдом или охлаждающей смесью. Воронку покрывают чашкой или часовым стеклом со льдом или твердой углекислотой.

2.3. Отсасывание

Как указывалось выше, скорость фильтрования прямо пропорциональна разности давлений по обе стороны фильтра. Эта разность может быть увеличена либо за счет повышения давления на наружной поверхности фильтра (*фильтрование под давлением*), либо снижением давления на внутренней стороне фильтра (фильтрование при пониженном давлении, *отсасывание*). Из этих двух способов в лабораториях значительно чаще употребляют отсасывание. Ввиду того что такой способ позволяет достигнуть хорошего отделения твердого вещества от жидкости, отсасывание применяют в основном в тех случаях, когда стремятся к выделению твердого вещества, например на конечной стадии кристаллизации.

Оборудование для фильтрования с отсасыванием

Аппаратура для фильтрования при пониженном давлении состоит из устройства для фильтрования и приемника, приспособленного для применения пониженного давления.

При отсасывании фильтр должен быть уложен таким образом, чтобы он не мог прорваться при увеличении разности давлений. Фильтровальная воронка должна поэтому либо иметь твердую перегородку, на которую помещают фильтр (бумага, бумажная каша, асбест и т. п.), либо перегородку, изготовленную из твердого пористого фильтрующего материала (крупнозернистое прессованное стекло, плавленая окись алюминия, фарфор и т. п.).

Наиболее часто для отсасывания применяют *воронку Бюхнера* (рис. 164, *а*) с дырчатой фарфоровой пластинкой, на которую помещают обычный круглый бумажный фильтр. Воронка Бюхнера получила широкое распространение благодаря своей выгодной форме и относительно большой поверхности фильтрования. Такие воронки выпускаются диаметром от 40 до 300*мм*. Недостатком фарфоровой воронкиБюхнера является ее непрозрачность, затрудняющая проверку чистоты воронки при мытье. Поэтому изготовляют также стеклянные воронки Бюхнера (рис. 164, *б*). Отверстия в перегородках у этих воронок делаются щелевидной формы.

Другим типом воронок для отсасывания являются фарфоровые *воронки Гирша* (рис. 164, *в*), имеющие форму обычных фильтровальных воронок, с круглыми отверстиями в перегородке. В лабораториях воронки Гирша обычно употребляют для отфильтровывания небольших количеств твердых веществ, т. е. в тех случаях, когда воронка Бюхнера из-за своей большой поверхности фильтрования неудобна. Хотя воронки Гирша выпускают-

ся и довольно больших размеров (диаметром до 230 *мм*), обычно применяют лишь небольшие воронки этого типа.

Фильтр для воронок Бюхнера и Гирша чаще всего представляет собой *круглый лист фильтровальной бумаги*, помещаемый на дырчатую перегородку. Диаметр фильтра должен быть немного меньше, чем диаметр перегородки. Если диаметр фильтра больше, то у стенок воронки образуются загибы, под которые проникает фильтруемая смесь. Для фильтра надо выбирать достаточно прочный сорт бумаги. Как правило, на большие воронки Бюхнера помещают более толстые листы фильтровальной бумаги или

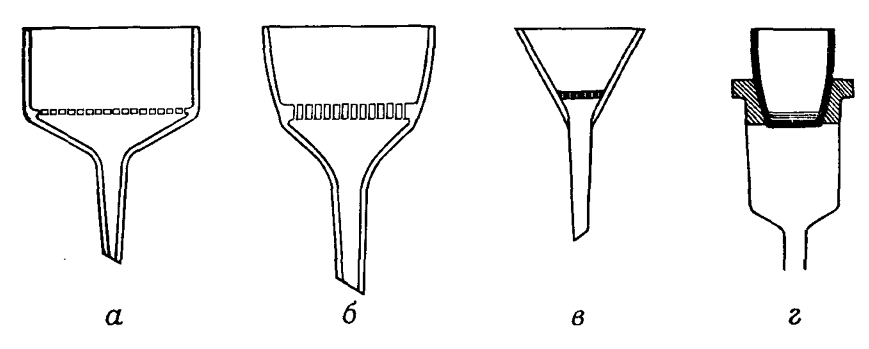


Рис. 164. Оборудование для отсасывания.

а — фарфоровая воронка Бюхнера; *б* — стеклянная воронка Бюхнера; *в* — воронка Гирша; *г* — фильтровальный тигель Гуча.

кладут друг на друга два фильтра. В случае воронок Бюхнера очень больших размеров, применяемых для фильтрования в полупромышленном и промышленном масштабах, можно использовать асбесто-целлюлозные фильтровальные прокладки.

Чтобы фильтр достаточно плотно прилегал к воронке, его смачивают водой и прижимают к перегородке. Если при последующем фильтровании небольшое количество воды не имеет значения (например, при фильтровании водных растворов), то можно сейчас же начинать фильтрование. В тех случаях, когда присутствие воды недопустимо, необходимо удалить влагу с фильтра и капли воды, попавшей внутрь воронки, просасыванием воздуха в течение нескольких минут или промыть фильтр спиртом и затем растворителем, присутствие которого не противопоказано. Можно, конечно, смачивать фильтровальную бумагу непосредственно подходящим органическим растворителем. При этом, однако, бумага никогда не пристанет к воронке так хорошо, как при смачивании ее водой.

В особых случаях вместо бумаги употребляют другие фильтрующие материалы, такие, как *материя*, *асбест*, *бумажная каша* и т. п. Прочным и кислотостойким фильтрующим материалом служат пластинки из стеклянных волокон. При употреблении волокнистых масс (например, бумажной каши или асбеста) слой фильтрующего материала должен быть однородным без каналов и трещин, что достигается размешиванием материала с водой до кашеобразного состояния, постепенным наливанием полученной каши в воронку и тщательным отсасыванием. При этом перед фильтрованием следует убедиться, не попали ли отдельные волокна из фильтрующей массы в фильтрат. Избыточную влагу удаляют так же, как и при смачивании бумажного фильтра.

Волокнистые фильтрующие массы, чаще всего асбест, употребляют при фильтровании с помощью *тигля Гуча* (рис. 164, *г*). Последний пред-

ставляет собой фарфоровый тигель с круглыми отверстиями в дне. При фильтровании его укрепляют при помощи резиновой пробки в воронке, вставленной в приемник. В органических лабораториях тигли Гуча применяются сравнительно редко; практически их употребляют лишь при некоторых аналитических работах.

Для фильтрования небольших количеств веществ пригодны обычные стеклянные фильтровальные воронки, в которые вкладывают *специальные вставки для помещения фильтра.* Такой вставкой является фарфоровая *пластинка Витта* (рис. 165, *а*) или в случае незначительных количеств твердых веществ — *игла Вильштеттера* * (рис. 165, *б*). Пластинка Витта

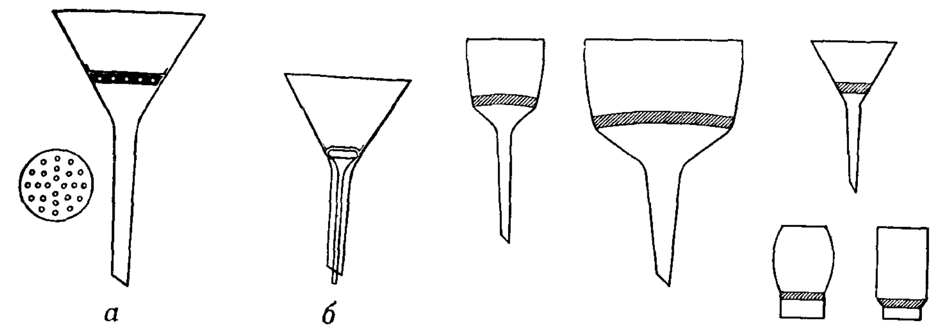


Рис. 165. Оборудование для отсасывания небольших количеств веществ.
а — пластинка Витта; *б* — игла Вильштеттера.

Рис. 166. Различные типы оборудования для отсасывания с фильтровальными пластинками из пористого стекла.

имеет обычно коническую форму, благодаря чему она хорошо вкладывается в воронку. Иглу Вильштеттера можно изготовить из тонкой стеклянной палочки. Палочку сначала нагревают в пламени и слегка вытягивают, чтобы ее конец постепенно суживался. Противоположный конец палочки нагревают в пламени стеклодувной горелки до тех пор, пока стекло полностью не размягчится. Затем размягченный конец расплющивают на металлической пластинке.

Диаметр бумажного фильтра должен быть всегда на несколько миллиметров больше диаметра пластинки Витта и иглы Вильштеттера, так как в противном случае фильтруемая смесь просачивается в фильтрат. Бумагу увлажняют водой и прижимают к стенкам воронки так, чтобы при фильтровании твердые частицы не могли попасть под фильтр. Избыточную влагу удаляют затем одним из указанных выше способов.

При употреблении пластинки Витта следует помнить, что пластинка свободно вложена в воронку. Поэтому при отжимании кристаллов на фильтре нужно соблюдать осторожность, чтобы пластинка не перевернулась и кристаллы не попали в фильтрат. Этим недостатком не обладает игла Вильштеттера, которая, однако, имеет лишь незначительную эффективную фильтрующую поверхность. Хорошей комбинацией обоих описанных выше устройств является металлическая (никелевая или изготовленная из нержавеющей стали) пластинка Витта с металлической направляющей палочкой (по типу иглы Вильштеттера). Такие пластинки не выпускаются в массовом масштабе, но их легко изготовить в механических мастерских при исследовательских институтах.

* «Фильтровальный гвоздь».— *Прим. перев.*

Таблица 15

Приблизительные размеры пор иенских стеклянных фильтров

Номер фильтра	Средний диаметр пор, *мк*	Основные области применения
00	200—500	Для распыления газов в жидкостях (при иебольших давлениях)
0	150—200	То же
1	90—150	Фильтрование грубозериистых и желатинообразиых осадков, слоистые фильтры для фильтроваиия газов, для распылеиия газов в жидкостях, в экстракторах для экстракции грубозериистых материалов
2	40—90	Препаративиая работа с большииством кристаллических осадков
3	15—40	Препаративиая работа с большииством мелкокристаллических осадков, аиалитические работы с кристаллическими осадками, фильтроваиие клетчатки, ртути, газов, в экстракторах для экстракции мелкозериистых материалов
4	5—15	Аналитические работы с очень мелкозериистыми осадками (иапример, $BaSO_4$, Cu_2O), препаративиые работы с мелкозериистыми осадками, в ртутиых затворах
5	1—1,5	Бактериальиые фильтры для тоикого распылеиия газов в жидкостях при повышеином давлении

Для фильтрования небольших количеств веществ через бумажные фильтры был предложен ряд других устройств (см., например, [13, 43]), которые, однако, не получили распространения в лабораториях.

Очень удобны воронки, в которых в качестве фильтрующего материала используются *пластинки из крупнозернистого стекла* *. Некоторые типы воронок и фильтровальных тиглей с пористыми стеклянными пластинками показаны на рис. 166. Промышленность выпускает много видов таких воронок, которые различаются сортами стекла и размерами зерен фильтровальных пластинок. Иенские пористые фильтры изготовляются семи различных номеров в зависимости от величины пор. Они снабжены специальной маркировкой, состоящей из двух чисел, между которыми указан сорт стекла: первое число обозначает форму и размер воронки, а второе — величину зерен стекла фильтровальной пластинки. Для обычного фильтрования жидкости в органических лабораториях употребляют чаще всего фильтры с номерами 1, 2, 3 и изредка 4 (см. табл. 15 [11]).

Достоинством стеклянных фильтров по сравнению с фильтровальной бумагой является прежде всего их стойкость, позволяющая осуществить фильтрование горячих или сильнокислых растворов. При правильном выборе величины зерна фильтра можно провести фильтрование не слишком мелкокристаллических веществ значительно быстрее, чем через бумажный фильтр. Другим достоинством стеклянных фильтров является их прозрачность, позволяющая следить за ходом отсасывания и контролировать очистку фильтра или тигля после употребления. Однако с поверхности

* В СССР воронки с пористыми фильтровальиыми пластиикамн выпускает завод стеклянной лабораторной посуды «Дружиая горка».— *Прим. перев.*

стеклянного фильтра часто бывает трудно удалить остатки твердого вещества и при этом потери вещества часто больше, чем при употреблении бумажного фильтра. При очистке стеклянного фильтра можно загрязнить твердое вещество частицами стекла. Не следует, однако, забывать, что эти недостатки в равной степени присущи и другим фильтрующим материалам. Стеклянные фильтры непригодны для фильтрования растворов с добавками мелкого активированного угля или каких-либо других очень мелких твердых веществ. В этом случае следовало бы пользоваться мелкозернистым стеклянным фильтром, что, однако, резко замедлит процесс фильтрования. При фильтровании же тонких взвесей через грубозернистые стеклянные фильтры твердое вещество может попасть в фильтрат, причем фильтр постепенно забивается мелкими частицами. Фильтры из крупнозернистого стекла непригодны также для фильтрования концентрированных щелочных растворов, так как в этих условиях фильтры быстро разрушаются.

Стеклянные фильтры очищают, пропуская ток воды в направлении, противоположном направлению фильтрования. Воронки можно вставить непосредственно в резиновую трубку, надеваемую на водопроводный кран. Этот способ очистки удобен для грубозернистых фильтров, которые не отличаются большим сопротивлением току воды. На рис. 167 изображен способ промывания стеклянных фильтровальных тиглей [11]. Загрязнения с фильтра можно также удалить, растворяя их в подходящем растворителе на холоду или при нагревании. В случае крупнозернистых фильтров растворитель наливают на фильтр без отсасывания, а в случае мелкозернистых фильтров его просасывают при небольшом вакууме. Если приведенные выше способы не дают удовлетворительных результатов, то фильтр отмывают хромовой смесью или горячей азотной кислотой.

Специальные стеклянные фильтры, предназначенные для фильтрования микроколичеств веществ, изображены на рис. 168.

Весьма практичное устройство для фильтрования небольших количеств органических веществ, которое может быть изготовлено самим исследователем или в стеклодувной мастерской, изображено на рис. 169. Его употребляют в сочетании с пришлифованной колбой, которая служит приемником. Такое несложное устройство позволяет отфильтровать от нескольких десятков миллиграммов до нескольких граммов твердого вещества.

Стеклянные пористые пластинки различных сортов и формы можно изготовить и в лаборатории. Стекло (обычно иенское, сорт G20) размалывают в мельнице или в ступке и зерна необходимой величины отсеивают при помощи набора сит. Стеклянный порошок затем сплавляют в металлической форме нагреванием в течение нескольких минут в печи при 800° [14, 28, 31]. Полученные пластинки можно впаять в трубки из того же сорта стекла. Обычно, однако, при изготовлении небольших стеклянных фильтров употребляют пористые пластинки, полученные из разбитых фильтров. Осколки обтачивают для придания им нужной формы сначала грубым, а потом тонким напильником.

Очень удобным устройством для работы с небольшим количеством вещества является *погружной фильтр*, который состоит из пористой стеклянной пластинки, припаянной к расширенному концу стеклянной трубки (рис. 170, *а*). Фильтр погружают в смесь, и фильтрат всасывается в приемник, с которым фильтр соединен U-образной трубкой (рис. 170, *б*). Это устройство особенно выгодно тогда, когда после отфильтровывания жидкости с твердым веществом надо проводить дальнейшие операции в том же сосуде. Так, например, поступают по окончании кристаллизации небольших количеств веществ, когда перенесение вещества из кристаллизацион-

ного сосуда на фильтр, а с фильтра в колбу всегда связано с определенными потерями. Фильтрование при пониженной температуре (например, при выделении кристаллического вещества, полученного из раствора вымораживанием) также целесообразно проводить при помощи погружного

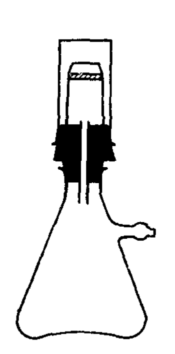


Рис. 167. Способ очистки фильтровальных тиглей с пластинками из пористого стекла.

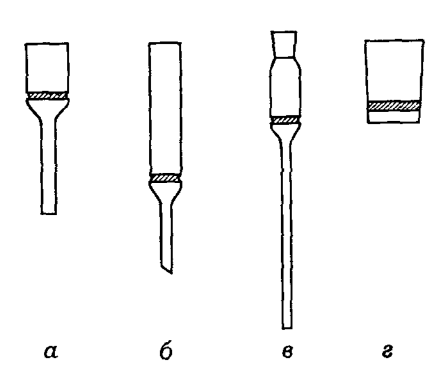


Рис. 168. Оборудование для фильтрования микроколичеств с пластинками из пористого стекла.

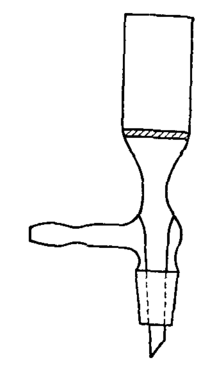


Рис. 169. Воронка со шлифом для отсасывания при работе с полумикроколичествами.

фильтра, так как в этом случае удобно поддерживать низкую температуру фильтруемой смеси посредством охлаждающей бани.

При применении погружных фильтров вся операция фильтрования легко может быть проведена и в инертной атмосфере (см. ниже). Поэтому

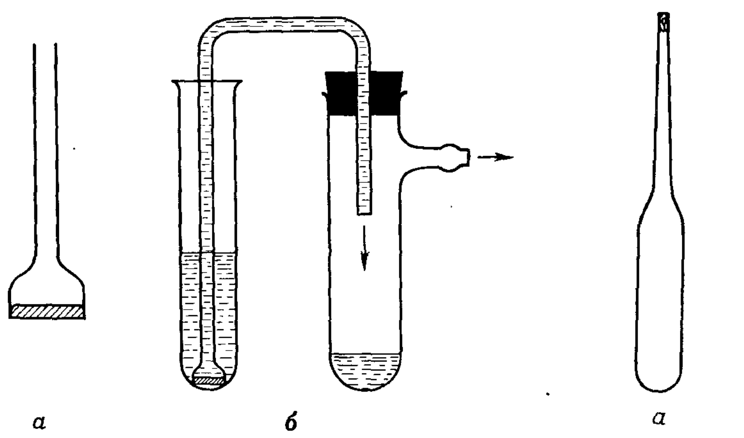


Рис. 170. Погружной фильтр с пластинкой из пористого стекла (*а*) и способ его употребления (*б*).

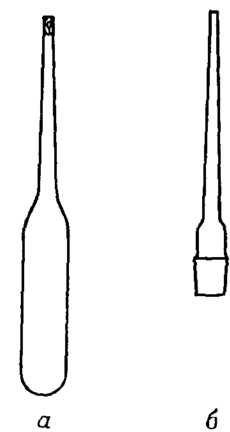


Рис. 171. Фильтрование через комочек ваты.

этот способ фильтрования пригоден в случае работы с гигроскопическими жидкостями или жидкостями, чувствительными к воздуху.

Очень простое и практичное устройство для отделения небольших количеств твердых загрязнений от растворов веществ в летучих растворителях недавно описал Свобода [38а]. В ампулу (рис. 171, *а*) засасывают (нагрева-

нием стенок ампулы и охлаждением) небольшое количество чистого растворителя и нагревают его до кипения. После вытеснения воздуха парами растворителя ампулу погружают суженным концом до дна сосуда с фильтруемым раствором. По мере охлаждения и конденсации паров растворителя раствор постепенно всасывается через фильтрующий слой ваты в ампулу. Для фильтрования бо́льших объемов растворов можно использовать оборудование, состоящее из колбы и пришлифованной насадки, изображенной на рис. 171, *б*.

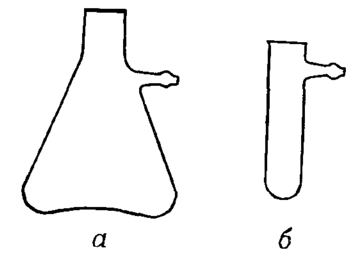


Рис. 172. Приемники для отсасывания.

а — склянка для отсасывания; *б* — пробирка для отсасывания.

Значительно реже, чем крупно́зернистое стекло, употребляют *фарфор* или *плавленую зерненую окись алюминия*. Из последней в основном изготовляют фильтрующие пластинки и тигли, которые вкладывают в воронки и погружные фильтры. Такие пластинки устойчивы в кислой среде, но разрушаются щелочными реагентами. Фарфор употребляют для изготовления очень мелких бактериальных фильтров. Фарфоровые пластинки и пластинки из окиси алюминия можно также впаивать в стекло [26, 39]. Для некоторых микроаналитических работ употребляют погружные фильтры, имеющие в качестве фильтрующего материала *платиновую чернь* [43].

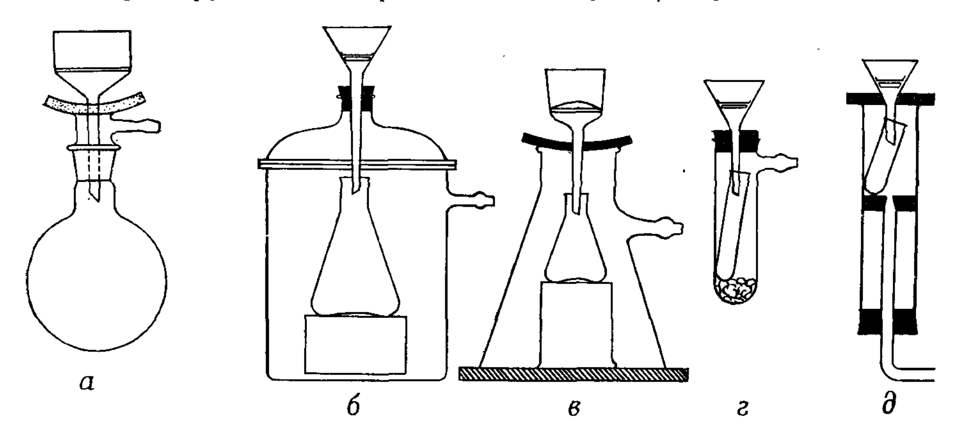


Рис. 173. Различные типы приемников для отсасывания.

а — фильтрование непосредственно в колбу, в которой будет производиться дальнейшая обработка фильтрата; *б* — устройство Витта для отсасывания; *в* — устройство для фильтрования в приемник, помещаемый внутрь отсасывающей склянки, изготовленное из склянки с отрезанным дном; *г* — фильтрование небольших объемов в пробирку; *д* — оборудование Гута и Шедива с подвижной подставкой для приемника.

В качестве приемников при фильтровании в вакууме обычно применяют *колбы Бунзена* (рис. 172, *а*), а в случае небольших количеств фильтрата — толстостенные *пробирки для отсасывания* (рис. 172, б).

Как правило, для дальнейшей обработки фильтрат приходится переносить из колбы или пробирки для отсасывания в другие сосуды. Это часто связано с потерями или с нежелательным разбавлением фильтрата при ополаскивании приемника. Иногда можно использовать в качестве приемника непосредственно колбу, предназначенную для дальнейшей обработки фильтрата (рис. 173, *а*). Колба обязательно должна быть круглодонной.

Приспособление Витта для отсасывания (рис. 173, *б*) [42] позволяет употреблять в качестве приемника любые колбы. Простое устройство для фильтрования в колбы, помещаемые внутрь приемника, описано Физером [4] (рис. 173, *в*). Сосудом для отсасывания в данном случае служит колба Бунзена с ровно отрезанным дном, помещенная на пришлифованную стеклянную пластинку. Небольшие количества фильтрата можно собирать в маленькие пробирочки, вкладываемые в пробирки для отсасывания (рис. 173, *г*). Удобное устройство, позволяющее фильтровать малые количества жидкости в пробирки разной величины, показано и на рис. 173, *д* [24]. Подставка, на которой находится приемник, укреплена на отсасывающей трубке, которая достаточно прочно, но вместе с тем и достаточно подвижно укреплена в каучуковой пробке. Подставку в случае необходимости можно поднять вверх или опустить.

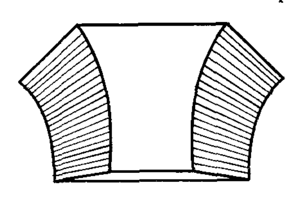


Рис. 174. Резиновая пробка (для укрепления воронки Бюхнера в горле склянки для отсасывания), вывернутая наизнанку.

Устройство для фильтрования присоединяют к приемникам при помощи резиновых пробок или резиновых пластинок. Применение резиновых пластинок удобно со многих точек зрения. Главное их преимущество состоит в том, что одна и та же пластинка пригодна для отсасывающих склянок различной величины. Сверление отверстий для воронки в пластинке связано с меньшими затруднениями, чем сверление больших отверстий в резиновых пробках. Трудоемкость сверления резиновых пробок часто приводит к употреблению пробок неподходящего размера. Это опасно, так как при отсасывании пробка может быть втянута

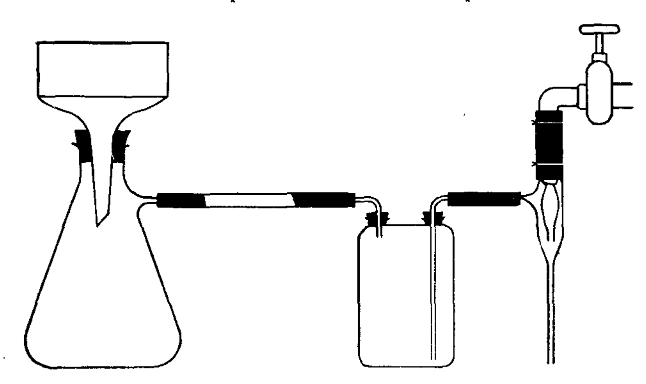


Рис. 175. Присоединение склянки для отсасывания к насосу через предохранительную склянку.

в сосуд, что может привести к взрыву. Смит и Гринг [36] рекомендуют использовать сверленые резиновые пробки, вывернутые наизнанку (рис. 174).

Форма таких пробок препятствует втягиванию их в отсасывающую колбу. Само собой разумеется, что вывернуть наизнанку удается только высококачественные мягкие резиновые пробки.

Сосуд для отсасывания соединяется с источником вакуума, обычно с водоструйным насосом. Между насосом и отсасывающим устройством всегда помещают предохранительную склянку, чтобы при случайном падении давления вода не попала в фильтрат (рис. 175).

Фильтрование при пониженном давлении

Успешное фильтрование зависит прежде всего от правильного выбора типа и размера аппаратуры. Если необходимо собирать отфильтрованное твердое вещество, как, например, при кристаллизации, то размер фильтра выбирают исходя из количества твердого вещества. а не из количества жидкости.

При фильтровании надо *равномерно доливать* жидкость на фильтр, чтобы осадок постоянно находился под слоем жидкости, так как в противном случае в нем образуются трещины и дальнейшее фильтрование протекает неравномерно. После отсасывания жидкости осадок *отжимают* на фильтре стеклянной пробкой (при работе с небольшими количествами палочкой с расплющенным концом). Для фильтрования без присмотра Гортнер [23] рекомендует прикреплять

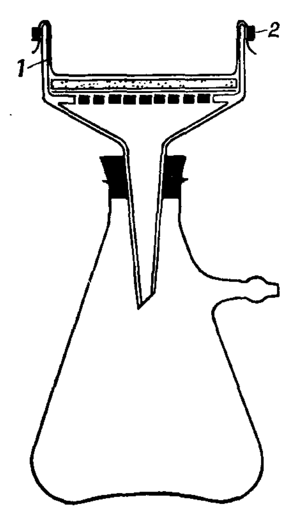


Рис. 176. Устройство Гортнера для фильтрования с резиновой мембраной.

1 — резиновая мембрана; 2 — резиновое кольцо для закрепления мембраны.

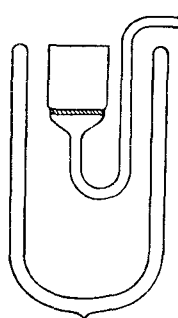


Рис. 177. Устройство для отсасывания при пониженной температуре.

к краям воронки герметичную резиновую мембрану. Если в осадке на фильтре образуется трещина, то мембрана прижимается к осадку и фильтрование снова становится равномерным (рис. 176).

Отсасывание обычно неприменимо для фильтрования насыщенных растворов твердых веществ в летучих растворителях. Растворитель в вакууме быстро испаряется, фильтрат загустевает и охлаждается, что в конце концов приводит к засорению пор фильтра выделяющимся твердым веществом и прекращению фильтрования. Кроме того, в случае низкокипящих растворителей фильтрат в приемнике может закипеть, и часть его может быть переброшена в предохранительную склянку или даже в насос. В таких случаях прибегают к обычному фильтрованию, а если оно проходит слишком медленно, то к фильтрованию под давлением (см. ниже).

Исходя из тех же соображений не рекомендуется проводить отсасывание концентрированных растворов в горячем виде. Кроме того, следует помнить, что склянки для отсасывания толстостенные и не выдерживают большого перепада температур. Если все же необходимо профильтровать

горячую жидкость с отсасыванием, то колбу, служащую приемником, предварительно нагревают на бане до температуры, близкой к температуре фильтрата.

Отсасывание при пониженной температуре

В некоторых случаях необходимо проводить отсасывание при низкой температуре. Часто, например, удается перекристаллизовать вещество растворением его в подходящем растворителе при обычной температуре и охлаждением раствора ниже 0°.

Если количество вещества, которое нужно фильтровать при охлаждении, не слишком велико, то можно использовать оборудование, изображенное на рисунках 163, *а* и *б*, пропуская через рубашку или змеевик солевой раствор, или же оборудование, представленное на рис. 163, *д*, применяя для охлаждения солевой раствор или охлаждающую смесь. При этом обычные воронки, изображенные на этих рисунках, заменяют воронками для отсасывания (*воронками Бюхнера*, *Гирша* и т. п.). Фильтры со стеклянной пластинкой можно использовать для фильтрования при низких температурах, если к концу воронки припаять U-образную стеклянную трубку, что дает возможность поместить фильтр в охлаждающую смесь, находящуюся в сосуде Дьюара [37] (см. рис. 177). Каррер и Шопп [27] описали фильтрование растворов нестойких веществ при низкой температуре через слой твердой углекислоты на воронке Бюхнера. Достоинство этого метода состоит в том, что фильтрование происходит в инертной атмосфере двуокиси углерода. Очень удобны для кристаллизации при низких температурах погружные фильтры (см. выше).

Вспомогательные фильтровальные материалы

Даже при правильном выборе типа и размеров аппаратуры некоторые смеси отсасываются с большим трудом. Это бывает тогда, когда твердое вещество (мелкодисперсное или желатинообразное) забивает поры фильтра и образует плотный осадок. Если нужен только фильтрат, то прибегают к *вспомогательным фильтровальным материалам*. Последние способствуют образованию на фильтре пористого осадка, уменьшают его сжимаемость и тем самым облегчают фильтрование. В качестве вспомогательных фильтровальных материалов употребляют некоторые сорта диатомитной земли (диатомит, целлит и т. п.), *активированный уголь*, *асбест*, *бумажную массу*, *стеклянную пыль*, *карбонат кальция и магния*, *фуллерову землю*, *бентонит*, *силикагель и т. п.* ([7], стр. 339, [8], стр. 346). Вспомогательное вещество суспендируют в количестве 0,01—10% в фильтруемой смеси и наносят тонким слоем прямо на фильтр [25].

Применение пористых пластинок для впитывания маточных растворов

Значительные трудности часто встречаются при отделении кристаллического вещества от густого, сиропообразного маточного раствора, который лишь медленно проходит через фильтр. Если количество такого маточного раствора относительно мало и если он не нужен, то густую смесь можно нанести на пористую пластинку из неглазурованного фарфора. При этом маточный раствор понемногу всасывается пористым материалом. Несмотря на то что этот способ выделения твердых веществ в настоящее время во многих лабораториях считается устаревшим, в некоторых случаях он и сейчас оказывается полезным.

2.4. Фильтрование под давлением

Фильтрование под давлением трудно проводить по техническим соображениям, поэтому его применяют в лаборатории только в специальных случаях, когда нельзя использовать другие способы фильтрования. Так, под давлением приходится фильтровать растворы веществ *в низкокипящих растворителях* (см. раздел «Отсасывание»). Под давлением фильтруют жидкости и в тех случаях, когда в них *растворен газ*. Иногда этот способ фильтрования применяют тогда, когда необходимо работать в *инертной атмосфере*, например в случае гигроскопичных жидкостей. Далее, приходится

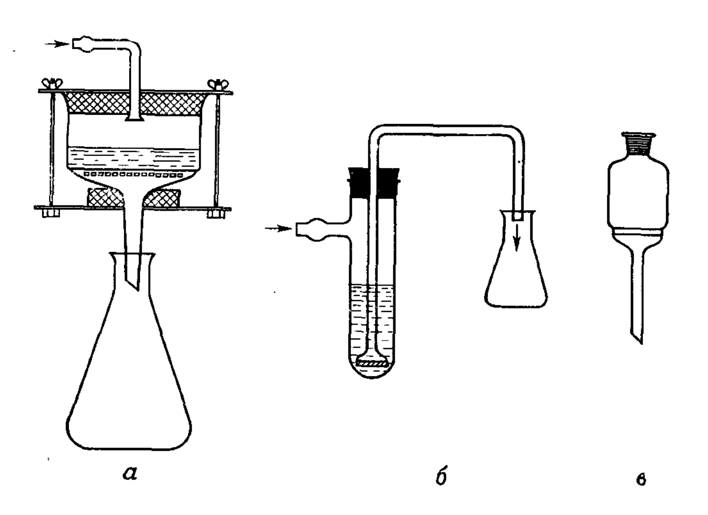


Рис. 178. Фильтрование под давлением (*а*) и устройства для работы с небольшими количествами вещества (*б*, *в*).

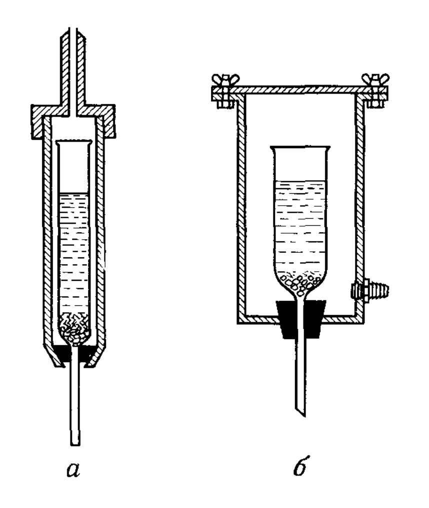
фильтровать под давлением некоторые *жидкости, содержащие мелкие частицы твердого вещества*, когда отсасывание протекает медленно и полностью не завершается.

При фильтровании растворов веществ в летучих растворителях и во всех тех случаях, когда можно обойтись небольшим избыточным давлением, можно использовать простое оборудование, изображенное на рис. 178, *а* и *б*. Для работы с избыточным давлением до 1 *ат* используют также специальные стеклянные фильтровальные воронки из толстого стекла (рис. 178, *в*).

Для работы под большим давлением было предложено несколько относительно простых типов лабораторного оборудования. Аппаратура, представленная на рис. 179, *а* [41], удобна для фильтрования под давлением небольших количеств веществ. Она состоит из колоколообразной воронки, укрепленной при помощи резиновой пробки в металлическом сосуде, рассчитанном на давление. Фильтровальный материал (асбест, бумажную кашицу и т. п.) помещают на слой стеклянных осколков. Аналогичное устройство изображено также на рис. 179, *б* [8]. Аппаратуру присоединяют к источнику сжатого воздуха или какого-либо инертного газа. Для успешного фильтрования необходимо, чтобы давление, при котором проводят фильтрование, можно было регулировать.

Если надо отделить от твердого вещества небольшое количество жидкости, то иногда употребляют лабораторные прессы; при этом фильтруемые смеси помещают между двумя фильтровальными пластинками.

В некоторых случаях в качестве аппаратуры для фильтрования под давлением может быть использовано промышленное оборудование. Так, Куммине и Веймут [18] описали оборудование для фильтрования из бронзы с погружным фильтром для работы под давлением до 5 *ат*. Аппаратура представляет собой бомбу с эффективным объемом 2,6 *л*, снабженную мешалкой и устройством для подачи жидкости на фильтр под давлением. Кларк



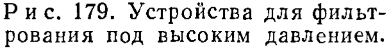


Рис. 179. Устройства для фильтрования под высоким давлением.

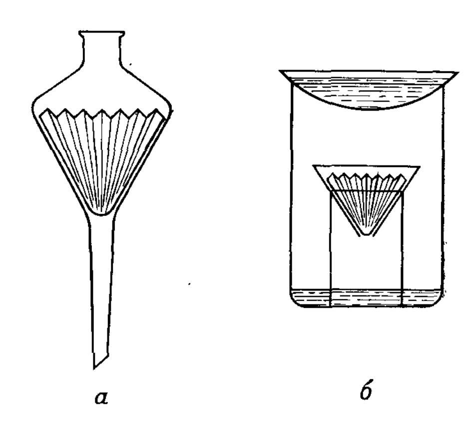


Рис. 180. Фильтрование в инертной атмосфере.

а — воронка Пипа; *б* — фильтрование в парах кипящего растворителя.

и сотрудники [17] рекомендуют использовать для фильтрования под давлением плоский фильтр с рамой из алюминиевого сплава. Фильтр состоит из отдельных плоских прямоугольных фильтрующих элементов. Он позволяет работать под давлением до 3,16 *кг/см²*. Для некоторых целей употребляют также *лабораторные фильтр-прессы*, не отличающиеся по своей конструкции от промышленных.

В качестве фильтрующих материалов при фильтровании под давлением применяют обычно различные фильтровальные массы (асбест, бумажная каша, стеклянная вата, при небольших давлениях — фильтровальная бумага и стеклянные пористые фильтры) и различные сорта матерчатых фильтров. В том случае, когда фильтрование протекает с трудом, помогают добавки вспомогательных фильтровальных материалов (см. раздел «Отсасывание»).

2.5. Фильтрование в инертной атмосфере

Обычные способы фильтрования нельзя использовать в том случае, когда фильтруемая смесь или некоторые ее компоненты не выносят контакта с воздухом. Это относится к веществам, которые окисляются кислородом воздуха, а также к гигроскопичным веществам, поглощающим влагу из воздуха, и некоторым основаниям, реагирующим с углекислым газом воз-

духа, и т. п. В этих случаях следует проводить фильтрование в атмосфере инертного газа.

Для фильтрования в инертной атмосфере при обычном давлении была рекомендована *воронка Пипа* [30] (рис. 180, *а*), которую, однако, применяют сравнительно редко. Горло этой воронки после очередного доливания жидкости на фильтр закрывают пробкой с хлоркальциевой трубкой (при фильтровании гигроскопических веществ) или с трубкой, наполненной едким кали (когда вредны влага и двуокись углерода). Можно вытеснить воздух над жидкостью инертным газом и подавать этот газ в процессе фильтрования через одну трубку и отводить через другую.

Если фильтрование проводят при низкой температуре и вещество следует предохранять от действия кислорода воздуха, то в некоторых

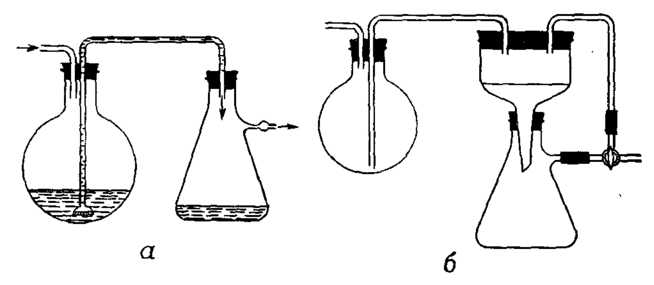


Рис. 181. Отсасывание в инертной атмосфере.

случаях можно создать инертную атмосферу над жидкостью на фильтре, помещая кусок твердой углекислоты непосредственно в фильтруемую смесь.

Если же надо фильтровать в отсутствие воздуха горячий раствор, то можно вытеснить воздух из аппаратуры парами растворителя (рис. 180, *б*) [19]. В стакане доводят до кипения небольшое количество чистого растворителя и после вытеснения воздуха наливают горячий раствор на фильтр. Воронка с фильтром оканчивается широкой стеклянной трубкой. В процессе фильтрования фильтрат поддерживают в состоянии кипения. Пары растворителя конденсируются на чашке с водой, которой покрыт стакан. Естественно, что при работе с горячими растворителями необходимо опасаться открытого огня.

Для отсасывания в инертной атмосфере пригодны погружные фильтры (рис. 181, *а*) ([9], стр. 84). Над поверхностью фильтруемой жидкости пропускают инертный газ.

При употреблении воронок для отсасывания аппаратуру можно собрать так, как изображено на рис. 181, *б* ([9], стр. 84). Отсасывание жидкости осуществляется присоединением к источнику вакуума (через двухходовой кран).

Иногда чувствительные к воздуху вещества фильтруют под небольшим избыточным давлением инертного газа. Основанная на этом принципе аппаратура описана Шмидлином [34] (рис. 182).

В колбе с наклонным боковым тубусом в атмосфере водорода приготовляют раствор вещества, чувствительного к кислороду воздуха. Водород подводят при помощи трубки, пропущенной через холодильник. По окончании реакции трубку опускают вниз так, чтобы надетая на нее пробка закрыла верхний конец холодильника, а на боковой тубус колбы надевают устройство для фильтрования. Наполняя аппаратуру водородом, начинают фильтрование под небольшим избыточным давлением газа. Подобную аппаратуру описали также Эйлер, Каррер и Ридбом для кристаллизации каротина в атмосфере азота [20].

Вместо инертного газа при фильтровании горячих растворов под давлением можно использовать пары растворителя. Простой прибор для фильтрования под давлением паров растворителя изображен на рис. 183 ([7], стр. 174). Колбу с кипящим растворителем обязательно снабжают предохранительным ртутным затвором.

Оригинальный прибор для проведения реакций и для фильтрования в отсутствие воздуха описали Циглер и Шнелл [45] (рис. 184). В сосуд *1* помещают твердые исходные вещества, а в сосуд *2* — растворитель (бензол). В расширенную часть соединительной трубки помещают комок ваты. Далее прибор эвакуируют и растворитель перегоняют нагреванием колбы *2* на водяной бане в колбу *1*, где исходные вещества растворяются и начинают реагировать. Образовавшийся в результате реакции раствор вещества, чувствительного к кислороду и влаге воздуха, отделяют от нерастворимых частиц фильтрованием через комок ваты и переводят его в колбу *2*. Для промывания

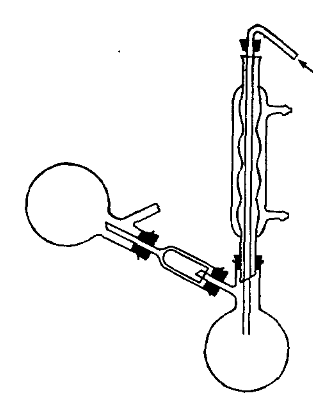


Рис. 182. Устройство Шмидлина для фильтрования под избыточным давлением инертного газа.

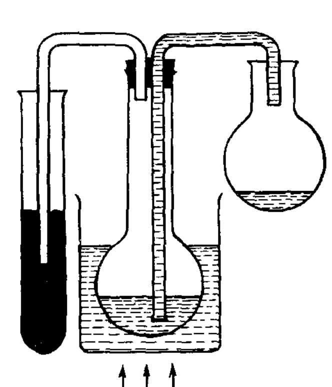


Рис. 183. Фильтрование под давлением паров растворителя.

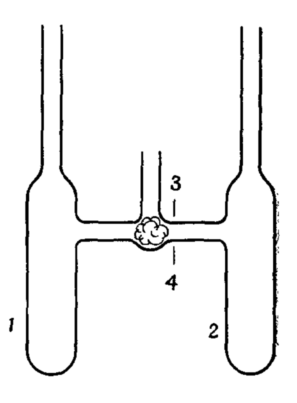


Рис. 184. Устройство для приготовления и выделения чувствительных к воздуху веществ в отсутствие воздуха.

колбы *2* часть растворителя отгоняют обратно в сосуд *1*, ополаскивают им сосуд и снова сливают через вату в сосуд *2*. В заключение весь растворитель отгоняют в колбу *1*. Вещество, оставшееся в колбе *2*, запаивают, нагревая прибор в месте, обозначенном *3—4*, и сохраняют таким образом полученное вещество в инертиой атмосфере.

3. ФИЛЬТРОВАНИЕ ЭМУЛЬСИЙ

В отдельных случаях фильтрование можно применять для разделения *эмульсий* при условии, что один из компонентов эмульсии присутствует в относительно небольшом количестве. Обычно фильтрование эмульсий связано с одновременной адсорбцией одного из компонентов фильтрующим материалом. Фильтрование проводят при пониженном или нормальном давлении через рыхлую фильтровальную бумагу или с добавками подходящих адсорбентов (фуллерова земля, активированный уголь и т. п.). Рекомендуется увлажнять фильтрующий и адсорбирующий слой перед фильтрованием тем компонентом эмульсии, который должен быть удален. Так, например, фильтрованием через слегка влажный складчатый фильтр можно освободить органический слой от мелких капелек воды, оставшихся после отделения воды в делительной воронке.

4. ФИЛЬТРОВАНИЕ ГАЗОВ

При работе с газами часто возникает необходимость очистить газ путем фильтрования от механических загрязнений, например от пыли, мелких частиц катализаторов, частиц твердых осушающих реагентов и т. п.

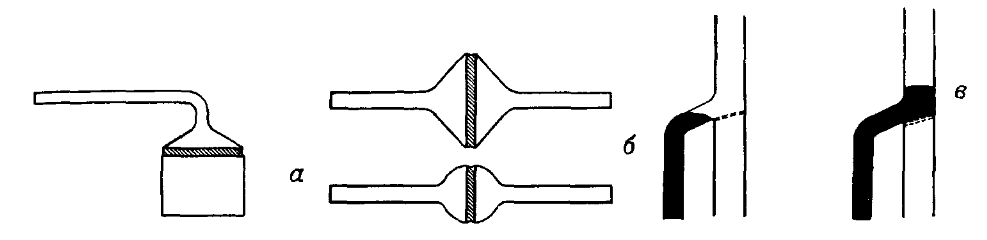


Рис. 185. Стеклянные пористые фильтры для фильтрования газов.

Для фильтрования газов при небольшом избыточном давлении пригодны типы трубок и колонок, употребляемых для сушки газов твердыми осушающими реагентами (см. гл. XXI, раздел, посвященный осушению газов, стр. 577). Колонки наполняют фильтрующими материалами, чаще всего стеклянной или хлопчатобумажной ватой. Необходимо, чтобы фильтрующий материал в трубке или колонке был распределен равномерно, иначе при прохождении газа в нем образуются каналы и фильтрование будет неполным. Перед началом фильтрования следует убедиться, что фильтр не создает слишком большого сопротивления току газа.

Очень удобны для фильтрования газов стеклянные фильтры. Обычно величина зерен фильтра должна соответствовать номерам 2 и 3 (см. табл. 15). Для фильтрования воздуха можно использовать обычные фильтры (рис. 185, *а*); для фильтрования газовых потоков применяют специальные фильтры с пористыми пластинками (рис. 185, *б*).

Для фильтрования газовых потоков удобны мелкозернистые стеклянные фильтры в конструкции, известной под названием *вентиля Стока* [35] (рис. 185, *в*). Если расход газа резко увеличивается, то трубку перекрывают слоем ртути и дальнейшее поступление газа прекращается (мелкопористый стеклянный фильтр ртуть не пропускает).

Оборудование для фильтрования газов в микромасштабе описано в статье Уатта [43].

5. ДЕКАНТАЦИЯ

Декантация — наиболее простой способ разделения твердой и жидкой фаз — основана на том, что при отсутствии перемешивания твердое вещество оседает на дно сосуда и прозрачная жидкость может быть отделена сливанием или отсасыванием.

Иногда декантацию можно использовать и для разделения двух твердых веществ с различным удельным весом. Соответствующим подбором жидкой фазы можно добиться того, что один из твердых компонентов смеси после перемешивания на некоторое время останется во взвешенном состоянии в жидкости, в то время как другой быстро осядет на дно сосуда.

Декантацию часто используют для промывания малорастворимых твердых веществ. В этом случае отсасываемую жидкость заменяют подходящей промывной жидкостью, обычно чистым растворителем, и для полного промывания осадка повторяют декантацию несколько раз. Промывание декантацией значительно более эффективно, чем промывание на фильтре, где жидкость обычно не проникает равномерно между всеми частичками твердого вещества. Следует, однако, помнить, что декантация не позволит добиться такого полного отделения твердой фазы от жидкости, которое достигается при отсасывании.

Если при декантации прозрачную жидкость удаляют сливанием, то для проведения операции пригодны различные виды стеклянных и фарфоровых стаканов, колбы Эрленмейера, мерные цилиндры и т. п. Круглодонные колбы или склянки для реактивов неудобны, так как из них трудно

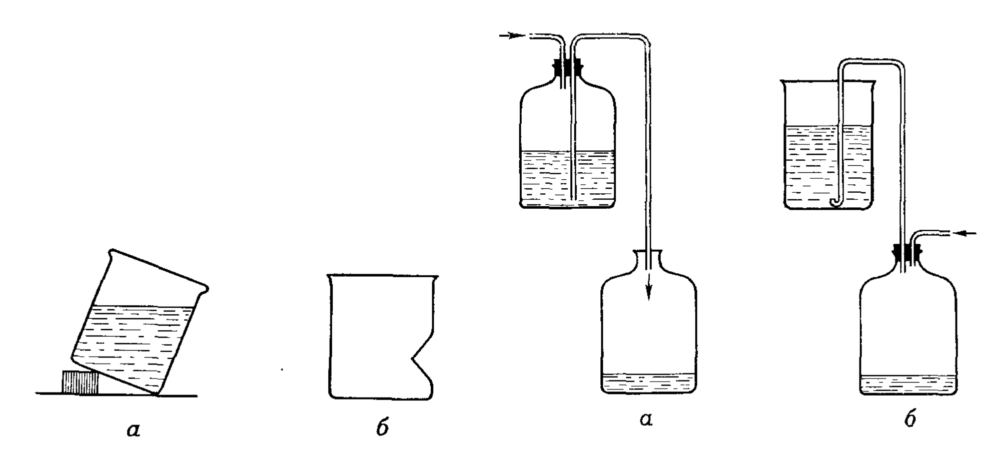


Рис. 186. Декантация со сливанием раствора.

а — сосуд ставят по возможности более наклонно; *б* — специальный стакан для декантации.

Рис. 187. Декантация при помощи сифона.

а — наполнение сифона под давлением; *б* — проведение декантации насасыванием жидкости в сифон.

вылить остатки раствора, задерживающиеся в закругленной части под горлом колбы или склянки. Если применяют отсасывание, то сосуду для декантации придают возможно более наклонное положение (рис. 186, *а*). Виттенбергер [10] рекомендует применять специальные стаканы для декантации, форма которых облегчает полное отделение прозрачной жидкости от осадка (рис. 186, *б*). Стаканы Виттенбергера не нашли, однако, широкого применения в лабораториях.

Если жидкость после отстаивания отсасывают сифоном, то для декантации можно использовать любые типы сосудов. Опущенный в жидкость конец сифона должен быть загнут кверху так, чтобы он не попадал в слой осевших твердых частиц (рис. 187, *б*). Сифон наполняют жидкостью при помощи сжатого воздуха (резиновой грушей), если сосуд для декантации заткнут пробкой (рис. 187, *а*), или же насасывают в него жидкость вакуумным насосом, если отсасывание проводят в закрытый приемник (рис. 187, *б*). В обоих случаях жидкость стекает под действием собственного веса.

Если сливаемая с осадка жидкость необходима для дальнейшей работы, то после декантации ее подвергают фильтрованию. Таким образом можно также освобождать твердое вещество от избытка жидкости.

6. ПРЕССОВАНИЕ

Прессование как способ отделения жидкой фазы от твердой применяют в лабораториях лишь в исключительных случаях, когда небольшое количество жидкости находится в смеси с большим количеством твердого вещества. Этот прием можно также использовать для фильтрования мелкокристаллических веществ в том случае, когда обычными способами не удается удалить остатки маточного раствора. Отжимая прессованием остаток маточного раствора, иногда удается значительно повысить чистоту перекристаллизованного вещества. Само собой разумеется, что этот метод может применяться только при работе с большими количествами веществ.

Чаще всего прессование применяют при работе с природным сырьем. Вещества из природных источников растительного и животного происхождения обычно выделяют экстракцией измельченных материалов водными растворами или органическими растворителями. Если при экстракции выделяемое вещество разрушается или слишком разбавляется, то его можно отделить от твердого исходного сырья прессованием. Разумеется, что выход вещества при прессовании всегда будет меньше, чем при исчерпывающей экстракции.

Выбор конструкции лабораторного пресса зависит от свойств обрабатываемого материала. Чаще всего встречаются винтовые прессы из нержавеющей стали. Для достижения более высоких рабочих давлений употребляют гидравлические прессы. Последние находят широкое применение и в промышленности. Фильтрующие элементы прессов изготовляют обычно из прочных хлопчатобумажных тканей, а в случае прессования реакционноспособных веществ — из стеклянных тканей.

При прессовании давление необходимо повышать постепенно и контролировать количество вытекающей жидкости на каждой ступени прессования. Давление при этом не должно превышать определенных критических значений, так как прессуемый материал может потерять пластичность, а фильтрующий элемент может разорваться.

ЛИТЕРАТУРА

Обзорные работы

1. Filtrationen in chemischen Laboratorium, Düren, 1928.
2. Bernhauer K., Einführung in die organisch-chemische Laboratoriumstechnik, 2. Aufl., Springer, Wien, 1942.
3. Dickey G. D., Bryden C. L., Theory and Practice of Filtration, Reinhold, New York, 1946.
4. Физер Л., Современные методы эксперимента в органической химии, Госхимиздат, М., 1960.
5. Houben J., Methoden der organischen Chemie, Stuttgart, 1954.
6. Lukeš R., Wichterle O., Petrů F., Hudlický M., Základy preparativní organické chemie, Technicko-vědecké vydavatelství, Praha, 1951.
7. Мортон Э. А., Лабораторная техника в органической химии, Госхимиздат, 1941.
8. Technique of Organic Chemistry, ed. Weissberger A., vol. III, Interscience Publ., New York — London, 1950.
9. Вейганд К., Методы эксперимента в органической химии, ИЛ, М., 1950.
10. Wittenberger W., Chemische Laboratoriumstechnik, 3 Aufl, Springer, Wien, 1947.

Оригинальные работы

11. Jenaer Glas für Laboratorien, Jena, 1937.
12. Ashworth R. S., Chemist-Analyst, **18**, № 4, 17 (1929).

13. Bowden S. T., Analyst, **72**, 542 (1947).
14. Bruce W. F., Bent H. E., J. Am. Chem. Soc., **53**, 990 (1931).
15. Cadwell J. R., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **7**, 76 (1935).
16. Carman N., J. Soc. Chem. Ind., London, **62**, 280T (1933).
17. Clark T. F., Porges N., Aronovsky S. I., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **12**, 755 (1940).
18. Cummins A. B., Weymouth L. E., Ind. Eng. Chem., **34**, 392 (1942).
19. Dawson J. W., Dehn W. M., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **12**, 317 (1940).
20. v. Euler H., Karrer P., Rydbom M., Ber., **62**, 2449 (1929).
21. Frost W., Chem. Ztg., **54**, 60 (1940).
22. Genter A. L., Sewage Works J., **13**, No 4, 1164 (1941).
23. Gortner R. A., J. Am. Chem. Soc., **36**, 1967 (1914).
24. Gut J., Šedivý L., Chem. listy, **45**, 284 (1951).
25. Hall J. A., Baier W. E., Ind. Eng., Chem. Anal. Ed., **6**, 208 (1934).
26. Holmes F. E., J. Chem. Educ., **18**, 311 (1941).
27. Karrer P., Schöpp K., Helv. Chim. Acta, **17**, 693 (1934).
28. Kirk P. L., Craig R., Rosenfels R. S., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **6**, 154 (1934).
29. Paul T., Ber., **25**, 2209 (1892).
30. Pip W., Chem. Ztg., **28**, 818 (1904).
31. Prausnitz P. H., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **4**, 430 (1932).
32. Reeves E. J., Ind. Eng. Chem., **39**, 203 (1947).
33. Ruth B. F., Montillon G. H., Montonna R. E., Ind. Eng. Chem., **25**, 76 (1933).
34. Schmidlin J., Ber., **41**, 423 (1908).
35. Schumb W. C., Crane H. J., J. Am. Chem. Soc., **58**, 2649 (1936).
36. Smith G. F., Gring J. L., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **6**, 385 (1934).
37. Smith J. C., J. Chem. Soc., **1939**, 977.
38. Sperry D. R., Ind. Eng. Chem., **13**, 986, 1163 (1921); **18**, 276 (1926); **20**, 892 (1928); **35**, 323 (1944).
38a. Svoboda M., Chem. listy, **53**, 31 (1959).
39. Titers L., Meloche V. W., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **6**, 286 (1933).
40. Vorhies A., Chemist-Analyst, **18**, № 6, 18 (1929).
41. Wexler A., J. Chem. Educ., **18**, 167 (1941).
42. Witt N., Chem. Inds., **18**, 510 (1899).
43. Wyatt G. H., Analyst, **71**, 122 (1946).
44. Yoke G. R., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **7**, 206 (1935).
45. Ziegler K., Schnell B., Ann., **445**, 266 (1925).

ГЛАВА **VIII**

Центрифугирование

Б. КЕЙЛ

Центрифугирование позволяет разделить смесь, состоящую из двух или более компонентов с разными удельными весами, если по крайней мере один из этих компонентов — жидкость. Центрифугирование выгодно применять вместо фильтрования в случае веществ, забивающих поры фильтра, мелкодисперсных веществ или веществ, портящихся от соприкосновения с фильтрующим материалом. Кроме того, центрифугирование позволяет разделять эмульсии, образование которых затрудняет проведение жидкостной экстракции. Наконец, центрифугирование используют также для проведения некоторых анализов.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

Если на роторе центрифуги (рис. 188, *а*) помещена центрифужная пробирка, принимающая при достаточном числе оборотов горизонтальное положение (рис. 188, *б*), то на пробирку в неподвижном состоянии действует *сила притяжения* G, которая равна кратному собственного веса пробирки, а во время вращения — *центробежная сила*. При этом чем больше число оборотов центрифуги, тем менее существенна сила притяжения G по сравнению с центробежной силой. Если, например, центробежная сила будет превышать силу притяжения в 25 раз, то пробирка будет отклоняться от горизонтального положения только на 2,3°, при превышении центробежной силы в 500 раз этот угол будет составлять только 7′. Поэтому при расчетах силой земного притяжения можно пренебречь.

Центробежная сила выражается уравнением

$$P = mrw^2, \qquad (1)$$

которое для практического расчета лучше заменить уравнением

$$P' = 1{,}117 \cdot mrN^2 \cdot 10^{-5}, \qquad (2)$$

где P' — центробежная сила в граммах; m — вес вращающейся массы; N — число оборотов в минуту; r — радиус вращения.

По уравнению (2) рассчитывают общую центробежную силу, которая возникает при определенной скорости в центрифуге. Такой расчет важен для конструктора; для исследователя гораздо важнее, чтобы он мог сравнивать условия опыта на разных центрифугах.

Для этого при описании условий центрифугирования необходимо указывать кратное силы притяжения G [5], а не число оборотов, как это принято в большинстве литературных источников.

Если принять величину $m = 1$, то уравнение (2) принимает вид

$$R = 1{,}117 \cdot rN^2 \cdot 10^{-5}, \qquad (3)$$

где R — *относительная центробежная сила*. В английской литературе эту величину обозначают как RCF (относительная центробежная сила). Она зависит только от радиуса вращения и числа оборотов в минуту и вполне достаточна для воспроизведения условий центрифугирования.

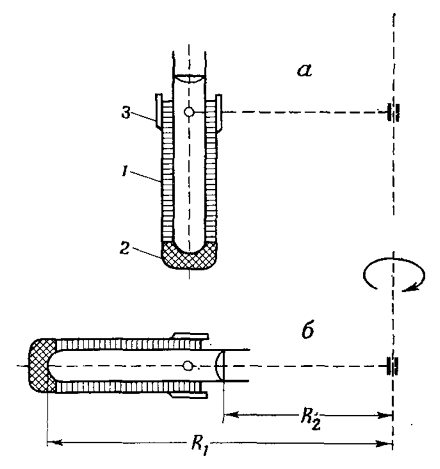


Рис. 188. Схема пробирочной центрифуги.

а — в неподвижном состоянии; *б* — в состоянии вращения. *1* — вода в промежуточном пространстве; *2* — резиновая подкладка; *3* — цапфа предохранительного стакана. R_1 — расстояние до дна пробирки; R_2 — расстояние уровня жидкости от оси центрифуги.

Если, например, дно пробирки во время вращения находится на расстоянии 20 *см* от центра оси, а поверхность жидкости удалена от центра оси на 10 *см*, то при скорости вращения 2000 *об/мин*

$$R_1 = 1{,}117 \cdot 20 \cdot 2000^2 \cdot 10^{-5} = 894G,$$

$$R_2 = 1{,}117 \cdot 10 \cdot 2000^2 \cdot 10^{-5} = 447G,$$

где R_1 — величина относительной центробежной силы на поверхности центрифуги и R_2 — та же величина на дне пробирки. Для перерасчета величин R и числа оборотов можно пользоваться номограммой, изображенной на рис. 189.

Расчет скорости, с которой оседает определенная частица в центробежном поле, дает для частиц, не имеющих идеальной шарообразной формы, лишь приближенные значения. В этом случае применим закон Стокса, видоизмененный Сведбергом и Никольсом [11]:

$$t = \frac{1}{K} \cdot \frac{\eta \ln x_2/x_1}{w^2 r^2 (d_p - d_m)}, \qquad (4)$$

где t — время в секундах, за которое частица с удельным весом d_p пройдет расстояние от точки с радиусом вращения x_1 до точки с радиусом вращения x_2 (рис. 190) в жидкости с удельным весом d_m; r — радиус частицы в сантиметрах; w — угловая скорость в *радиан/сек*; η — вязкость жидкости в пуазах (изменяется в зависимости от температуры); K — константа, характерная для частицы данной формы. Для частиц шарообразной формы K равна $^2/_9$, или 0,222; для природных фосфатов с частицами неправильной формы $K = 0{,}154$.

Иногда трудно определить заранее, можно ли с помощью данной центрифуги разделить ту или иную суспензию. В этом случае грубую оценку можно произвести при помощи вышеприведенного уравнения (4). Пусть, например, требуется узнать: за какое время осядут на дно пробирки, удаленной от оси вращения на 20 *см*, частицы с удельным весом 1,05 и радиусом 0,25 μ, находящиеся на поверхности жидкости,

удаленной от центра вращения на 10 *см*. Жидкостью является вода при 20° с удельным весом 0,9982 и вязкостью 1,005 *сантипуаз*. Если скорость

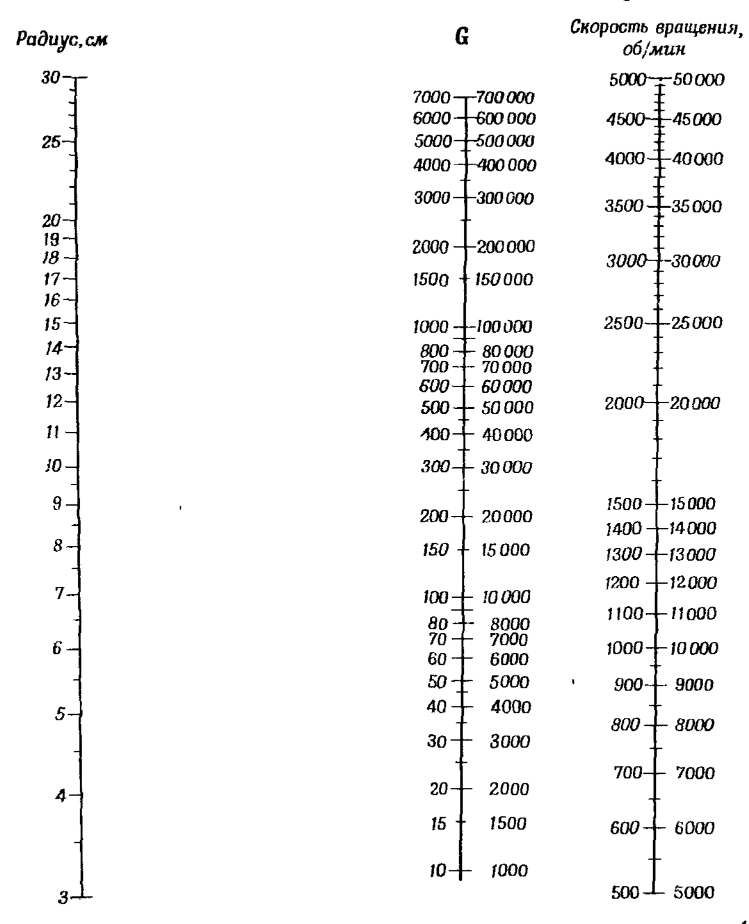


Рис. 189. Номограмма для перевода числа оборотов в величину относительной центробежной силы.

центрифуги составляет 3000 *об/мин*, то для шарообразной частицы выполняются следующие условия:

$K = 0{,}222$ $\qquad x_1 = 10$

$\eta = 1{,}005$ *сантипуаз* $= 0{,}01005$ *пуаз* $\qquad x_2 = 20$

$w = 2\pi \cdot \frac{3000}{60} = 314$ $\qquad d_p = 1{,}05$

$r = 0{,}25\eta = 0{,}000025$ *см* $\qquad d_m = 0{,}9982$

$$t = \frac{1}{0{,}222} \cdot \frac{0{,}01005 \cdot \ln(20/10)}{314^2 \cdot 0{,}000025^2 \cdot (1{,}05 - 0{,}9982)} = 9870 \text{ сек.}$$

Таким образом, расчет показывает, что шарообразная частица указанного размера и плотности достигла бы дна только через 2,75 *час* центрифугирования. В случае частиц неправильной формы центрифугирова-

ние заняло бы еще больше времени. При повышении числа оборотов до 6000 *об/мин* центрифугирование было бы закончено приблизительно за 40 *мин*, при скорости 30 000 *об/мин* — менее чем за 2 *мин*.

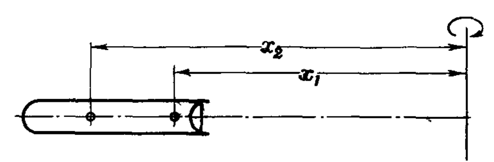


Рис. 190. Седиментация частиц в пробирочной центрифуге (см. расчет на стр. 180).

Очень важно правильно оценить давление, которому во время работы центрифуги подвергается стеклянная центрифужная пробирка. В неподвижном состоянии пробирки гидростатическое давление под поверхностью жидкости в любом месте равно

$$P = sh,$$

где P — давление в граммах на 1 *см*²; s — удельный вес жидкости; h — высота столба в сантиметрах. Во время работы центрифуги возникает центробежное давление, которое равняется кратному гидростатического давления и относительной центробежной силе R [см. уравнение (3)] на уровне половины высоты столба жидкости в пробирке. Обратимся к примеру. Каково будет центробежное давление на дно пробирки, удаленной от центра вращения на 10 *см*, если она наполнена кровью (h = 1,07) до высоты 5 *см* при скорости 3000 *об/мин* [2]?

Гидродинамическое давление в данном случае равно $1{,}07 \cdot 5 = 5{,}35$ *г/см*². Центр столба жидкости удален от центра вращения на 7,5 *см*, поэтому относительная центробежная сила

$$R = 1{,}117 \cdot 7{,}5 \cdot 3000^2 \cdot 10^{-5} = 754\ G.$$

На дно пробирки будет действовать давление, равное $5{,}35 \cdot 754 = 4030$ *г/см*². Вполне понятно, что при таких давлениях пробирка может лопнуть, если она недостаточно прочна. Этого можно избежать двумя способами. Либо применяют пробирку из более прочного материала (целлулоид, силон, нержавеющая сталь), либо между пробиркой и внешним металлическим стаканом наливают жидкость, которая своим гидростатическим давлением противодействует давлению жидкости внутри пробирки. Само собой разумеется, что для этого пригодны только такие жидкости, которые не корродируют стенки металлического стакана. Для этих целей применяют воду, гликоль и глицерин. Рассмотрим опять вышеприведенный пример центрифугирования крови, если пространство между стеклянной пробиркой и металлическим стаканом заполнено водой до уровня 4,5 *см* от дна пробирки.

В неподвижном состоянии вода оказывает на дно пробирки давление $P = 1 \cdot 4{,}5 = 4{,}5$ *г/см*². Во время работы относительная центробежная сила в середине столба воды будет равна $R = 1{,}117 \cdot 7{,}75 \cdot 3000^2 \cdot 10^{-5}$, или 778 G. Центробежное давление воды на дно пробирки составляет $P \cdot R = 4{,}5 \cdot 778 = 3500$ *г/см*². Это давление будет противодействовать давлению столба крови в пробирке. Результирующее центробежное давление на дно пробирки равно теперь 4030—3500 = 530 *г/см*². Такая величина вполне допустима при работе со стеклом.

Следует особо подчеркнуть, что при таком порядке работы необходимо после окончания операции безупречно высушивать стаканы, для того чтобы они не заржавели. Работа с заржавленными стаканами чревата опасностью не только для самой центрифуги, но и для всех находящихся вблизи.

Во время работы весь вес пробирки с предохранительной оболочкой давит на две цапфы, качающиеся в роторе центрифуги. Так, например, вес 100 *мл* воды в соответствующей пробирке и стакане составляет 300 *г*. Если центр тяжести удален на 20 *см* от центра вращения, то при скорости вращения 2000 *об/мин* центробежное давление, оказываемое на цапфы, будет равно

$$300 \cdot R = 300 \cdot 1{,}117 \cdot 20 \cdot 2000^2 \cdot 10^{-5} = 268\,000 \text{ г.}$$

Следовательно, на цапфы действует вес 268 *кг*, т. е. на одну цапфу 134 *кг*. При повышении числа оборотов до 4000 *об/мин* на цапфы будет действовать вес более 1 *т*. Из сказанного видно, как важно тщательно соблюдать указания завода-изготовителя о максимальных оборотах центрифуги. Вместе с тем из этого расчета следует, что действие неуравновешенных противоположных пробирок во много раз увеличивается при больших оборотах и может привести к изгибу вала центрифуги.

На практике центрифуга никогда не уравновешена идеально, из-за мелких механических неточностей, неоднородности материала и т. п. В результате *центрифуга при определенном критическом числе оборотов начинает вибрировать*, а при высших оборотах снова работает равномерно. Для уменьшения вибрации амортизируют вращающиеся части центрифуги или центрифугу в целом. Рекомендуется не устанавливать центрифуги в помещениях, рядом с которыми имеются чувствительные измерительные приборы или весы.

2. КОНСТРУКЦИЯ ЦЕНТРИФУГ

Выбор конструкции центрифуги зависит от того, предназначается ли она для непрерывной работы с большими объемами или для периодического центрифугирования малых количеств. Существующие конструкции центрифуг можно разделить на следующие восемь типов:

1) сепараторные фильтрующие центрифуги;
2) сепараторные сливные центрифуги;
3) пробирочные качающиеся центрифуги;
4) угловые пробирочные центрифуги;
5) проточные суперцентрифуги Шарплеса;
6) проточные центрифуги Лаваля (для суспензий или эмульсий);
7) препаративные ультрацентрифуги;
8) аналитические ультрацентрифуги.

3. СЕПАРАТОРНЫЕ ФИЛЬТРУЮЩИЕ ЦЕНТРИФУГИ

Главной частью этих центрифуг (рис. 191, *а*) является барабан из перфорированного листа металла, вращающийся с большой скоростью вокруг своей оси. Внутренняя стенка барабана покрыта фильтровальным мате-

риалом (ткань, бумага, асбест и т. п.). Из барабана маточный раствор продавливается центробежной силой через фильтрующий материал. Преимущество этих центрифуг состоит в их большой емкости и скорости отделения твердой фазы. Если при фильтровании с помощью водоструйного насоса в осадке остается до 10% маточного раствора, то при центрифугировании количество задерживающегося маточного раствора составляет только около 1%. В случае сиропообразных маточных растворов центрифугирование часто является единственным методом, позволяющим выделить кристаллический продукт. Типичным примером может служить удаление мелассы из сахарного кристаллизата.

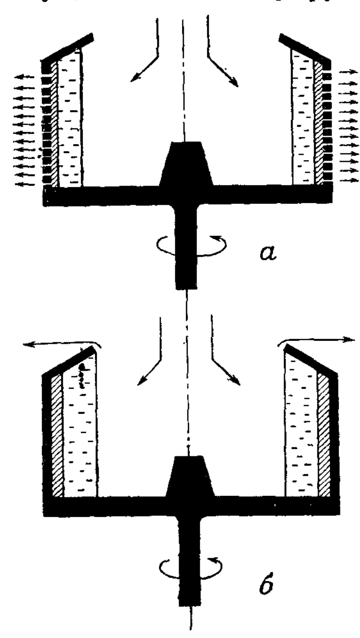


Рис. 191. Сепараторная центрифуга.
а — фильтрующая; *б* — сливная.

Выбор фильтрующего материала определяется физическими и химическими свойствами фильтруемой суспензии. Для достаточно крупнозернистого материала (от 0,5 *мм*) применяют прочные ткани, более тонкие суспензии требуют фильтрующего материала с соответственно меньшими порами (фильтровальная целлюлоза или фильтровальная бумага). В случае слишком тонких суспензий применение барабанной фильтрующей центрифуги нецелесообразно, так как при этом на стенке барабана постепенно оседает плотный слой, который делает невозможным дальнейшее фильтрование. В таких случаях лучше пользоваться сливной центрифугой. Для фильтрования веществ, оказывающих химическое воздействие на целлюлозу, применяют фильтровальную стеклянную ткань.

Порядок работы с фильтровальными центрифугами очень прост. Суспензию сначала наливают в барабан при низких оборотах и, когда на фильтровальной ткани образуется сплошной слой осадка, продолжают прибавление суспензии при полных оборотах. Для промывания отцентрифугированных кристаллов очень эффективны душевые устройства, которые распыляют промывающую жидкость во время вращения в виде тумана.

4. СЕПАРАТОРНЫЕ СЛИВНЫЕ ЦЕНТРИФУГИ

Для отделения вязкого осадка, легко забивающего поры фильтра, использовать сепараторную фильтрующую центрифугу нецелесообразно. В этом случае сетчатый барабан лучше заменить барабаном, на внутренней поверхности которого в процессе центрифугирования скапливается осадок. При этом чистая жидкость сливается через верх центрифуги. Суспензию наливают на дно центрифуги с такой скоростью, чтобы жидкость при прохождении через центрифугу успевала отделяться от осадка. Схема такой центрифуги изображена на рис. 191, *б*.

Внутренняя часть барабана обычно снабжена продольными ребрами, чтобы протекающая жидкость вращалась с той же скоростью, что и центрифуга. Если из центрифуги начинает поступать мутная жидкость, то центрифугирование следует прекратить и очистить барабан. После остановки

в барабане всегда остается часть жидкости, которая смешивается с осадком; ее необходимо дополнительно отделить при помощи пробирочной центрифуги.

5. ПРОБИРОЧНЫЕ ЦЕНТРИФУГИ

Во многих случаях фильтрование неприменимо для разделения суспензии. Часто частицы твердой фазы настолько малы, что они проходят через фильтр или же забивают его поры. Другая трудность, встречающаяся особенно при фильтровании биологических материалов, состоит в том, что при прохождении через фильтрующий материал активные компоненты

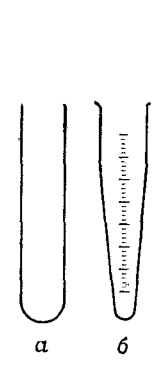


Рис. 192. Небольшие сосуды для центрифугирования.

а — обычная центрифужная пробирка; *б* — калиброванная коническая пробирка.

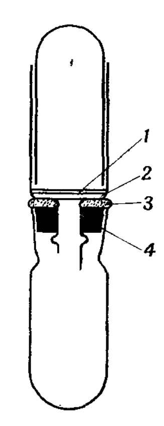


Рис. 193. Фильтрование посредством центрифугирования.

1 — фильтр; *2* — пластинка Витта; *3* — каучуковая прокладка; *4* — корковая пробка.

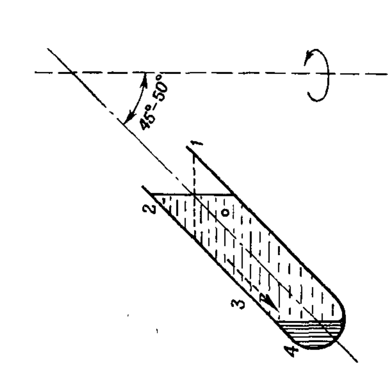


Рис. 194. Седиментация в угловой центрифуге.

1 — поверхность в неподвижном состоянии; *2* — поверхность во время вращения; *3* — путь осаждающейся частицы; *4* — осадок.

дезактивируются. Фильтрование растворов белков при пониженном давлении сопровождается вспениванием, которое приводит к денатурированию белков в фильтрате.

Большинство этих трудностей отпадает при использовании пробирочных центрифуг. В этом случае разделение жидкой и твердой фаз зависит от разности их удельных весов. Скорость разделения возрастает с увеличением разности удельных весов и с увеличением центробежной силы.

Суспензию помещают в *пробирки* (рис. 192), которые вращаются вокруг главной оси, будучи подвешенными на цапфах. При достаточно высоких скоростях вращения под действием центробежной силы пробирки принимают горизонтальное положение (перпендикулярно оси ротора), и твердая фаза начинает оседать. Через некоторое время твердая фаза отделяется в виде компактного слоя. После остановки центрифуги прозрачную жидкую фазу сливают или отбирают при помощи пипетки.

Осадок промывают и снова центрифугируют. Перед удалением осадка из пробирки ее ставят отверстием вниз на фильтровальную бумагу, чтобы раствор окончательно стек с осадка. Конечно, для этого необходимо, чтобы осадок прилип ко дну пробирки. Иногда осадок отделяют от маточного раствора отсасыванием на воронке Бюхнера с большой поверхностью. Если

нужно перенести осадок из пробирки количественно, то лучше оставить его в пробирке и высушить в вакуум-эксикаторе. При этом мокрый осадок предварительно распределяют по стенкам пробирки, чтобы он в первый момент откачки не был выброшен в эксикатор.

При помощи центрифуги можно также повысить эффективность фильтрования. С этой целью были сконструированы различные аппараты для *центробежного фильтрования*, например приборы Хоустона и Сейлора [8], Бахема и Шепмана [4], Скоу (рис. 193) [10], Крэга [6] и т. д. Для центробежного фильтрования незначительных количеств удобно применять *трубки Прегля* [9]. Использование *центрифуг для микроэкстрагирования* и для *лиофилизации* описано в соответствующих главах настоящей книги.

Специальный способ разделения веществ, основанный на разной скорости седиментации отдельных частиц, известен под названием *дифференциального или фракционного центрифугирования* [3].

Этот способ разделения осуществим в тех случаях, когда суспендируемые вещества отличаются друг от друга формой и удельным весом частиц. При этом центробежную силу можно использовать для отделения одного вещества от суспензии, тогда как частицы другого вещества остаются в суспендированном состоянии. Для того чтобы эти частицы не слипались с образованием больших комков, при таком способе деления часто добавляют эмульгаторы.



Рис. 195. Подвески для предохранительных стаканов в препаративных качающихся центрифугах.

Пробирочные центрифуги могут быть двух типов. В одних пробирки удерживаются цапфами на роторе и принимают горизонтальное положение при вращении (рис. 188 и 195), в других — они жестко укреплены под определенным углом к оси вращения (*шведские*, или *угловые*, центрифуги) (рис. 194). Во втором случае частицы оседают по наклонной стенке и скользят по ней вниз ко дну. Применение угловой центрифуги невыгодно в тех случаях, когда осадок прилипает к стеклу, а также при центрифугировании, связанном с отсчетом мениска в калиброванных пробирках.

Дно стеклянных пробирок, помещаемых в металлические стаканы, предохраняют прокладками из резины.

Ротор центрифуги, за очень редким исключением, помещают в *предохранительный чехол*, который должен быть таких размеров, чтобы не возникала угроза безопасности окружающих, в случае если пробирка с предохранительным стаканом сорвется с подвесок.

Вся центрифуга монтируется на подставке, которая уменьшает вибрацию. Большие центрифуги обычно имеют твердое бетонное основание.

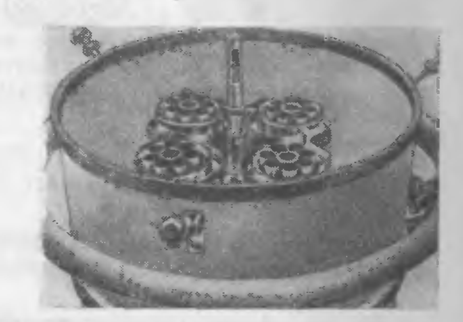
Некоторые типы центрифуг чехословацкого производства изображены на рис. 196 и 198. Пробирочная центрифуга хороша для быстрого предварительного центрифугирования небольших количеств при малых оборотах. Она применяется, например, при микрокристаллизации. На рис. 199 показана настольная угловая центрифуга системы Сервал.

Насадка ротора большинства центрифуг имеет подвески для 4, 6 или 8 металлических пробирок; для серийного центрифугирования небольших образцов имеются центрифуги с подвесками для 24 пробирок, а также специальные подвески (рис. 197). Размеры пробирок колеблются в пределах 10—800 *мл*; при помощи больших центрифуг можно обработать сразу около 3 *л* суспензии. В металлические стаканы вставляют пробирки из толстостенного стекла или (для работы при больших оборотах) пробирки

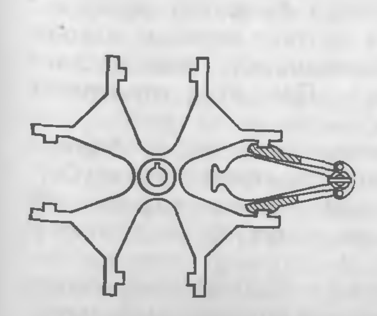








Р и с. 196. Лабораторные центрифуги Хирана.



Р и с. 197. Приспособление в препаративной центрифуге для делительной воронки.



Р и с. 198. Центрифуга Хирана на 4500 *об/мин*.

из синтетического материала. В этом случае (> 7000 *об/мин*) необходимо наполнять пробирки почти доверху для того, чтобы они под действием центробежной силы не деформировались.

Как уже отмечалось во введении, скорость осаждения зависит от скорости вращения ротора центрифуги. Обычные лабораторные центрифуги достигают скорости 3000—8000 *об/мин*. При подборе высококачественного материала и подходящей конструкции можно добиться значительно больших скоростей. Так, скорость вращения центрифуги системы Сервал



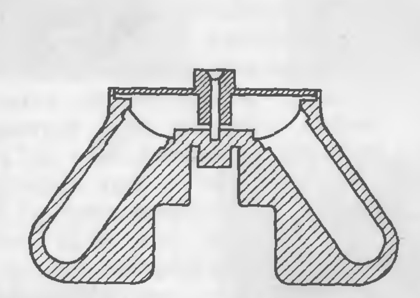


Рис. 199. Угловая центрифуга системы Сервал (слева). Разрез ротора (справа).

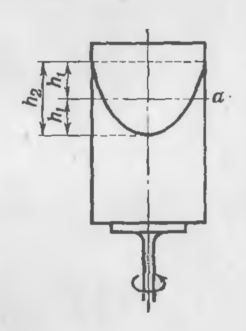


Рис. 200. Схема пузырькового измерителя.

a — высота поверхности; h_1 — общее понижение поверхности при вращении; h_2 — общая высота параболоида вращения.

достигает 11 000 *об/мин* при наполнении 400 *мл*, английской центрифуги системы MSE Супер-спид 40 — 40 000 *об/мин* при наполнении 1000 *мл*, что соответствует 175 000 *G*.

Число оборотов в низкоскоростных центрифугах измеряется *пузырьковым измерителем*, действие которого основано на следующем принципе.

Если жидкость вращается, то ее поверхность образует параболоид вращения (рис. 200). Высота h образующейся параболы равна (в сантиметрах)

$$h = v^2/2g, \quad \text{где} \quad v = 0{,}1047/r \text{ об/сек}. \qquad (5)$$

Круговая скорость v (в сантиметрах) является функцией радиуса r (в сантиметрах) и числа оборотов в секунду. На сколько вершина параболоида при вращении опустится вниз, на столько жидкость, находящаяся у стенок измерителя, скорее поднимется вверх. При этом отклонение не зависит от характера жидкости.

При помощи этого выражения можно определить число оборотов центрифуги. Если укрепить на оси центрифуги толстостенную трубку, частично наполненную водой, то по понижению уровня параболоида можно отсчитать соответствующее число оборотов в минуту на вспомогательной шкале, которая вытравлена на трубке.

Для измерения больших скоростей вращения (> 2000 *об/мин*) обычно используют электромагнитные счетчики оборотов, подобные автомобильным спидометрам. Еще бóльшие скорости (>15 000 *об/мин*) измеряют *стробоскопом*. Последний представляет собой диск со щелями по окружности, скорость вращения которого можно менять и контролировать соответствую-

щим счетчиком оборотов. Для измерения скорости центрифуги на ее ротор наносят метку (например, черный сектор и т. д.). При работе центрифуги следят за этой меткой через щель вращающегося стробоскопа. Отсчет проводят при той минимальной скорости, когда метка как бы «останавливается».

Большинство центрифуг снабжено *включающим реостатом*, который позволяет осуществить плавный пуск центрифуги и постепенное увеличение скорости. При выключении центрифуги ток можно отключить сразу; скорость же включения обычно указывается заводом, и ее необходимо строго соблюдать. Резкое ускорение вредно отражается на работе центрифуги; кроме того, при этом содержимое пробирок может вылиться. Многие центрифуги снабжены *электрическими часами*, которые выключают центрифугу по истечении определенного времени работы. Так как большие центрифуги из-за инерции останавливаются очень медленно, они иногда снабжаются *автоматическим тормозом*, который значительно уменьшает время от момента выключения до полной остановки центрифуги (например, с 30 *мин* до 4 *мин*).

Для обеспечения безопасности работы и увеличения срока службы центрифуги необходимо соблюдать несколько основных правил.

1. Необходимо очень точно уравновешивать пробирки с обрабатываемой суспензией. Жидкость переносят при помощи пипетки из одной пробирки в другую до тех пор, пока пробирки не будут полностью уравновешены. Следует учитывать, что летучие растворители при центрифугировании испаряются, вследствие чего нарушается равновесие между пробирками, особенно при длительном центрифугировании. Во избежание этого лучше закрыть пробирки пробками.

2. Совершенно недопустимо приводить в движение центрифугу при открытой предохранительной крышке или открывать крышку до остановки центрифуги.

3. Предохранительный корпус центрифуги, ротор и цапфы необходимо содержать в абсолютной чистоте и смазывать их регулярно по указанию завода-изготовителя.

4. В начале центрифугирования необходимо строго соблюдать указания завода-изготовителя для данного типа центрифуги и *не включать центрифугу на более высокие обороты, чем указано в инструкции.*

5. Необходимо всегда помнить, что прочность пробирок рассчитана лишь на нормальную нагрузку.

6. При любых замеченных помехах, таких, как деформация металлических стаканов, вибрация в процессе работы, малейшее отклонение оси вращения ротора, необходимо тотчас же выключить центрифугу и отремонтировать ее.

Основной предпосылкой безопасности работы является, конечно, тщательный уход за центрифугой и уравновешивание пробирок, так как малейшее нарушение равновесия при высоких оборотах сильно сказывается и может привести к повреждению ротора.

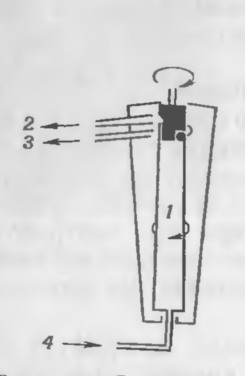
Поломка стеклянной пробирки не представляет собой опасности, если предохранительная крышка хорошо закреплена. В таком случае центрифугу необходимо после остановки тщательно вычистить, а жидкость, которая остается преимущественно в металлическом стакане, слить. Новые неиспытанные стеклянные пробирки необходимо всегда проверить как без наполнения, так и с наполнением водой.

Если суспензию не удалось отделить увеличением продолжительности центрифугирования в 2—3 раза, то дальнейшее увеличение времени работы

центрифуги нецелесообразно. В этом случае разделение можно достигнуть повышением числа оборотов. Время, необходимое для разделения большинства суспензий, колеблется в интервале между 10 *мин* и 1 *час*.

6. ВЫСОКОСКОРОСТНЫЕ ПРОТОЧНЫЕ ЦЕНТРИФУГИ

Для непрерывного разделения тонких суспензий или, наоборот, для очень эффективного эмульгирования служат *проточные центрифуги*, обладающие очень высокой скоростью вращения и хорошей разделяющей способностью (рис. 201). Их главной частью является *трубчатый ротор*



Р и с. 201. Схема проточной центрифуги Шарплеса.

1 — трубчатый ротор; 2 — сток тяжелой фракции; 3 — сток легкой фракции; 4 — приток суспензии или эмульсии.



Р и с. 202. Проточная центрифуга.

а — общий вид; *б* — ротор.

вращающийся со скоростью от 30 000 до 50 000 *об/мин*. При помощи центрифуг этого типа можно отделять небольшие количества твердой фазы от большого количества жидкости; при этом из центрифуги вытекает только чистая жидкость, а осадок остается на стенках ротора.

На аналогичном принципе основана конструкция *центрифуги Лаваля*, которая может быть снабжена либо ротором для разделения эмульсий на легкую и тяжелую фазы, либо седиментационным ротором. В последнем случае жидкая фаза отделяется от суспензии так же, как и в сепараторной сливной центрифуге. На рис. 202 изображена высокоэффективная английская высокоскоростная проточная центрифуга MSE.

7. СПЕЦИАЛЬНЫЕ КОНСТРУКЦИИ

Для некоторых специальных целей (например, для удаления примесей при кристаллизации, для анализа жиров и т. д.) сконструированы *центрифуги с нагревательной рубашкой*, поддерживающей постоянную температуру.

Гораздо чаще в лаборатории возникает необходимость в *центрифугах с охлаждением*. В процессе работы содержимое центрифуги (если только ротор не помещен в вакуум) нагревается благодаря трению. Существуют конструкции, которые только компенсируют это вредное явление и под-



Рис. 203. Центрифуга с охлаждением.





Рис. 204. Центрифуги с охлаждением.
а — MSE (Англия); *б* — «Интернейшнл» (США).

держивают содержимое центрифуги при комнатной температуре, и конструкции, которые позволяют работать при заданной температуре, более низкой, чем температура рабочего помещения.

Для биохимических исследований особенно незаменимы центрифуги с охлаждением. В большинстве случаев они сконструированы так, что охлаждающая трубка уложена внутри предохранительного корпуса (пробирочные центрифуги) (см. рис. 203) или охлаждается весь корпус центри-

фуги (проточная центрифуга). В обычных конструкциях температуру можно регулировать до —20°. На рис. 204 показана высокоскоростная центрифуга MSE с охлаждением.

Для разделения эмульсий, образующихся при экстракции в делительных воронках, были сконструированы специальные насадки, в которые можно поместить толстостенные *делительные воронки*.

8. ПРЕПАРАТИВНЫЕ УЛЬТРАЦЕНТРИФУГИ

В последнее время были сконструированы центрифуги, скорость вращения которых достигает 30—60 тыс. *об/мин* с относительной центробежной силой до 300 000 *G*. Они применяются как для аналитических целей (определение молекулярных весов высокомолекулярных веществ), так

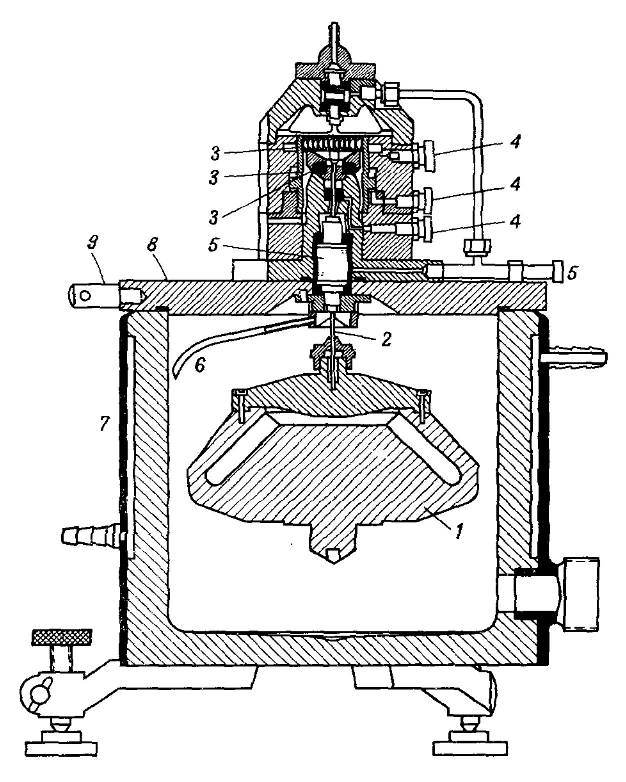


Рис. 205. *Препаративная ультрацентрифуга, приводимая в движение воздухом.*

1 — ротор с пробирками в вакуумном пространстве бронированного корпуса; *2* — стальная проволока, связывающая ротор с турбинкой; *3* — турбинка; *4* — масленка; *5* — подвод сжатого воздуха к турбинке; *6* — уловитель масла; *7* — водяное охлаждение; *8* — крышка; *9* — болты.

и для препаративных целей. Рассмотрим только второй случай, так как применение центрифуг в аналитических целях выходит за рамки настоящей главы.

При скоростях выше 30 тыс. *об/мин* удается отделить частицы, которые при нормальных условиях находятся в коллоидальном состоянии или

в виде неразделимых суспензий, таких, как вирусы, высокомолекулярные белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды и т. п. Для выделения такого типа веществ из растворов метод ультрацентрифугирования имеет огромное значение, так как оно протекает при мягких условиях и низкой температуре.



Рис. 206. Препаративная ультрацентрифуга MSE.

Некоторые *препаративные ультрацентрифуги* сконструированы по принципу турбины (рис. 205). Собственный ротор ультрацентрифуги с косыми отверстиями для пробирок подвешен на проволоке и вращается в вакууме. Проволока проходит через вакуумное уплотнение, на ее верхнем конце прикреплена движущая турбинка, приводимая в движение сжатым воздухом. Сжатый воздух тоже подводят под диск турбинки так, что при достаточно высоких оборотах весь ротор поднимается и вращается на «подушке» сжатого воздуха, не требуя специальных подшипников.

Пробирки такой препаративной центрифуги имеют суммарный объем 100—200 *мл.* За числом оборотов следят при помощи стробоскопа. Если для низкоскоростных центрифуг с угловым ротором оптимальное отклонение пробирок от оси вращения составляет около 45°, то для максимальных оборотов ультрацентрифуги более подходит меньший угол (в некоторых конструкциях 20° или даже 10°). Сами пробирки изготовлены из целлулоида; их не нужно уравновешивать — достаточно отобрать при помощи пипетки одинаковые объемы, так как вес ротора настолько велик, что ошибкой при отборе пробы пипеткой можно пренебречь. Препарати ная ультрацентрифуга MSE с охлаждением, приводимая в движение электромотором, изображена на рис. 206.

ЛИТЕРАТУРА

Обзорные работы

1. Ambler C. M., Chem. Eng. Progress, 48, 150 (1952).
2. Golding H. B., в книге Technique of Organic Chemistry, ed. Weissberger, v. III, chap. III, 1940, Interscience Publ., New York — London, 1950.
3. Хесин Ф. В., Усп. совр. биол., 31, 57 (1951).

Оригинальные работы

4. Bach F. W., Scheppmann W., Klin. Wochenschr., 5, 893 (1926).
5. Costello D. P., Science, 105, 474 (1947).
6. Craig L. C., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 12, 773 (1940).
7. Dole V. P., Cotzias G. C., Science, 113, 553 (1951).
8. Houston D. F., Saylor C. P., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 8, 302 (1936).
9. Pregl F., Mikrochemie, 2, 76 (1924).
10. Skau E. L., Rowe L. F., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 3, 147 (1931).
11. Svedberg T., Nichols J. B., J. Am. Chem. Soc., 45, 2910 (1923)

13 Заказ № 207

ГЛАВА IX

Разделение веществ при помощи мембран

Б. КЕЙЛ

1. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

При диализе, ультрафильтровании и других подобных методах для разделения веществ используют полупроницаемые мембраны, которые пропускают через свои поры молекулы меньших размеров и задерживают более крупные молекулы.

Грехэм [13] условно разделил химические вещества в зависимости от их способности проходить через мембраны на *кристаллоиды*, которые проходят через мембраны, и *коллоиды*, задерживаемые ими. В настоящее время известно, что существуют ряд веществ, для которых нельзя провести четкой границы между коллоидами и кристаллоидами. К типичным коллоидам относятся высокомолекулярные органические соединения (белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды, полимеры, полученные методами полимеризации и поликонденсации), неорганические коллоиды (золото и т. д.) и мицеллярные ассоциаты низкомолекулярных веществ (мыла, красители и др.). Типичным случаем, в котором трудно провести резкую границу между коллоидами и кристаллоидами, являются продукты конденсации аминокислот. Сами аминокислоты и низкомолекулярные пептиды являются типичными кристаллоидами, пептиды со средним молекулярным весом занимают промежуточное положение, а белки совсем не проходят через мембрану.

Диализом называют метод фракционирования веществ, основанный на избирательной диффузии некоторых компонентов смеси через мембрану из более концентрированного раствора в более разбавленный. *Метод ультрафильтрования* основан на том же самом принципе, однако при этом жидкость помещают только с одной стороны мембраны и раствор продавливается через последнюю. *Электродиализ* представляет собой диализ, при котором прохождение низкомолекулярных ионов через мембрану ускоряется под действием электрического поля. В некоторых случаях для ускорения процесса разделения используют *электроультрафильтрование* — сочетание электродиализа и ультрафильтрования. К вышеуказанным методам примыкает также метод *электродекантации*; однако последний применяют в основном не для отделения низкомолекулярных веществ от высокомолекулярных, а для фракционирования высокомолекулярных соединений (см. стр. 533).

В последнее время для отделения высокомолекулярных веществ от низкомолекулярных используют также так называемые молекулярные ионообменные сита. Эти сита могут задерживать высокомолекулярные вещества и пропускать низкомолекулярные, т. е. действовать аналогично мембранам, или, наоборот, задерживать низкомолекулярные компоненты

(«обратные» молекулярные сита). Эта техника, основанная на принципе хроматографии, имеет по сравнению с диализом ряд преимуществ. Она описана в конце настоящей главы.

Основную характеристику эффективности диализа дает *закон Фика*:

$$\frac{\delta s}{\delta t} = -D\frac{\delta c}{\delta x}, \qquad (1)$$

преобразованием которого можно получить выражение

$$k^* = \frac{s}{At\,(C_0 - C_i)}, \qquad (2)$$

где A — площадь мембраны; C_0 и C_i — концентрации растворенного вещества по обе стороны мембраны; t — время диализа; s — количество вещества, прошедшее через мембрану при диализе. Величина k^* является постоянной для данной мембраны и раствора [33].

Из выражения (2) видно, что скорость, с которой низкомолекулярное вещество при диализе проходит через мембрану, прямо пропорциональна времени, площади мембраны и перепаду концентрации по обе стороны мембраны. Кроме того, скорость диализа увеличивается также и с повышением температуры.

Теория метода электродиализа подробно рассмотрена Мангольдом [19], который показал, что скорость процесса возрастает при увеличении как площади мембраны, так и силы электрического тока.

Необходимо еще упомянуть о двух побочных явлениях, которые могут иметь место, когда пространство между электродами разделено мембраной [4, 5]. Первое из них — *электроэндоосмос*, сущность которого состоит в том, что через мембрану в анодное или в катодное пространство перемещается вода. Поскольку это явление в ряде случаев препятствует проведению препаративного ионофореза и электрофореза, оно подробно рассматривается в соответствующей главе. Сущность второго побочного явления состоит в том, что мембрана со стороны анодного пространства заряжается отрицательно, а со стороны катодного пространства — положительно. Данные об этих явлениях и их зависимости от качества мембран приведены в работах Мангольда [20, 21].

2. О МЕМБРАНАХ

Различные теории прохождения веществ через мембраны рассмотрены в работах [16, 23, 24, 32, 36, 40]. Эта проблема важна еще и тем, что она имеет непосредственное отношение к проницаемости клеточных мембран. В данном разделе мы коснемся только практических вопросов, с которыми обычно встречаются в лаборатории при работе с мембранами. Так как мембраны, применяемые при диализе, в принципе не отличаются от мембран для ультрафильтрования, то в дальнейшем мы будем рассматривать их вместе.

Воскресенский [39] делит фильтры для ультрафильтрования на *мембранные фильтры, целлафильтры и ультратонкие фильтры.* Мембранные фильтры изготовляются из эфиров целлюлозы (ацетилцеллюлоза, нитроцеллюлоза). Они устойчивы в растворах нейтральных солей, кислых и слабощелочных растворах, но растворяются в ряде органических растворителей (смеси спирта и эфира, ацетона, этилацетата и т. д.). Целлафильтры приготовляются из чистой регенерированной целлюлозы, путем обработки

реактивом Швейтцера [10] или же омылением пленок из эфиров целлюлозы. Ультратонкие фильтры изготовляются из тех же материалов, что и мембранные фильтры, но отличаются от них более мелкими порами.

Существует два способа приготовления мембран. Если предъявляются повышенные требования к прочности мембраны, то ее необходимо укрепить фильтровальной бумагой или тканью, стеклянной или металлической сеткой, либо наносить ее на пористый стеклянный или фарфоровый фильтр.

Для приготовления мембран применяют главным образом следующие материалы: *целлофан, растворы нитроцеллюлозы или ацетилцеллюлозы, реактив Швейтцера, желатину и пергаментную бумагу.*

Простейшую мембрану можно приготовить, наливая раствор коллодия на поверхность ртути. После высыхания мембрану переносят в сосуд с водой, где ее хранят до момента использования. Мембраны могут быть также приготовлены наливанием коллодия на чистую поверхность стекла.

Коллодиевые мешочки или трубки можно приготовить следующими двумя способами.

Приготовляют приблизительно 3%-ный раствор коллодия в смеси 1 ч. абсолютного спирта и 3 ч. эфира. Раствор наливают в пробирку и последнюю равномерно вращают отверстием вниз до тех пор, пока весь растворитель не испарится. Для получения более прочных мембран эту операцию повторяют несколько раз. Когда в пробирке уже не ощущается запаха эфира, ее промывают горячей водой и срезают слой коллодия в верхней части пробирки. В одном месте осторожно отделяют пленку коллодия от стенки. В образовавшуюся щель вставляют кончик промывалки и при помощи струи воды отделяют весь коллодиевый мешочек от стекла.

Большие мешочки выгоднее изготовлять на внешней поверхности стеклянной формы. Стеклянную трубку с одного конца запаивают так, чтобы в середине выпуклого дна осталось маленькое отверстие. Затем укрепляют трубку вверх дном на оси моторчика, которая слегка отклонена от горизонтального положения. Медленно вращая трубку вокруг оси, на ее поверхность наносят щеткой раствор коллодия. После нанесения каждого слоя дают растворителю испариться (при постоянном вращении). Затем помещают трубку в теплую воду и при небольшом давлении впускают в нее воду. Через отверстие на дне пробирки вода проникает в пространство между коллодием и стеклом. Мембрана при этом легко отделяется от стекла, если поверхность последнего была безупречно чистой.

Мембраны из нитроцеллюлозы различной пористости можно приготовить, применяя тот или иной растворитель (см. рис. 207). Вопрос о зависимости размеров пор мембраны от природы растворителя подробно рассмотрен в работе Эльфорда [9].

Целлофановые пленки и трубки относятся к наиболее часто употребляемым материалам для диализа (в продажных образцах обычно указывают вес определенной площади пленки). Обычный необработанный целлофан пропускает вещества с молекулярным весом до 7000—10 000. Следовательно, белки, за редким исключением (протамины, некоторые рибонуклеазы и т. п.), через целлофан не проходят. Увеличения пор целлофана можно достигнуть обработкой его щелочью или 63%-ным раствором хлористого цинка. Такой целлофан пропускает вещества с молекулярным весом 20 000 и полностью задерживает вещества с молекулярным весом 400 000 (см. [22]).

Реже для диализа используют *пергаментную бумагу.* Для ее приготовления обычную или фильтровальную бумагу на короткое время (не более 1 *мин*) опускают в 50%-ную серную кислоту и промывают в проточной воде.

Если хотят фильтровальную бумагу *импрегнировать коллодием,* то ее сначала смачивают водой и еще влажную (слегка отжатую между двумя листами фильтровальной бумаги) пропитывают раствором коллодия, как описано выше.

Для приготовления *желатиновых ультратонких фильтров* используют 5—10%-ный раствор желатины в воде, нагретый до 40°. Фильтровальную бумагу опускают в этот раствор на 10 *мин*, после чего ее вынимают и избытку раствора дают стечь. Еще не совсем остывшую бумагу помещают в 4%-ный раствор формалина, охлажденный льдом. Через 30—45 *мин* бумагу вынимают и тщательно промывают водой [39].

Определение размеров пор мембран проводят обычно лишь в случае специальных физико-химических и биологических работ. Для обычной

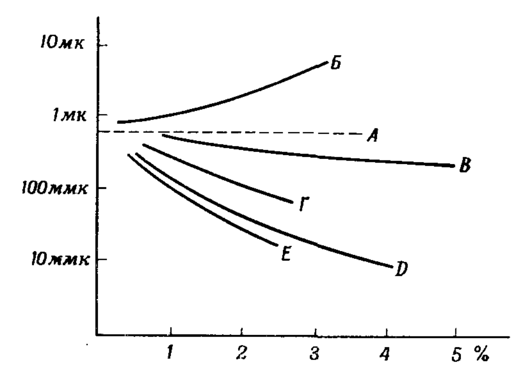


Рис. 207. Влияние растворителей, добавляемых к раствору коллоида (в процентах), на диаметр мембран.

А — неразбавленный раствор коллодия; *Б* — вода; *В* — метанол; *Г* — этиленгликоль; *Д* — моноэтиловый эфир этиленгликоля; *Е* — уксусная кислота.

лабораторной практики достаточно проверить плотность диализатора при помощи подходящего красителя (молибденовая синь или метиленовый голубой, раствор гемоглобина и т. д.). Неплотность между мембраной и стеклом или наличие дырок в мембране обнаруживают путем погружения диализатора с испытуемым раствором в воду. Небольшие неплотности можно устранить при помощи хромжелатинового лака или раствора коллодия.

Ценные сведения о мембранах приведены в работе Товарницкого и Глухарева [38].

3. ДИАЛИЗ

Наиболее простым диализирующим устройством является *мешочек* из целлофановой пленки. Небольшие количества растворов подвергают диализу в мешочках, прикрепленных к обрезанной пробирке ниткой или резиновым колечком (рис. 208). Мешок наполняют на $^2/_3$ и подвешивают в большом сосуде с водой (лучше всего с проточной) так, чтобы уровень диализуемого раствора превышал на несколько миллиметров внешний уровень воды. При диализе вода постепенно проникает в мешочек, вследствие чего его объем может существенно увеличиться.

Если мешочек находится в неподвижном состоянии, то диализ проходит медленно. Скорость можно значительно увеличить перемешиванием, для чего мешочек с пробиркой прикрепляют к оси медленно вращающегося моторчика.

Чаще всего диализ проводят в специальных трубках (Купрофан, Вискинг) разного размера.

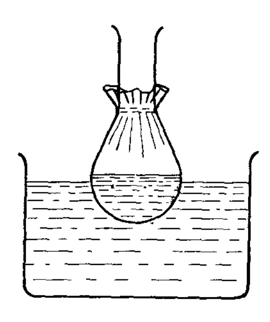


Рис. 208. Обычный диализатор.

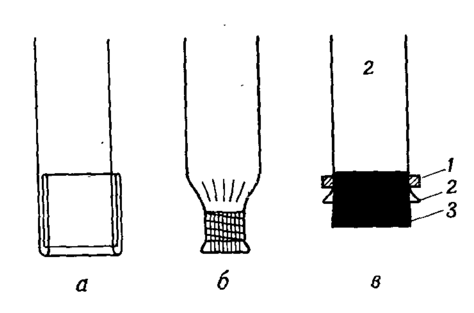


Рис. 209. Способы закрывания трубок для диализа.

а — дважды завернутая трубка; *б* — продольное складывание и перевязывание нитью; *в* — трубка, закрытая пробкой. *1* — кольцо из органического стекла; *2* — трубка; *3*—резиновая пробка.

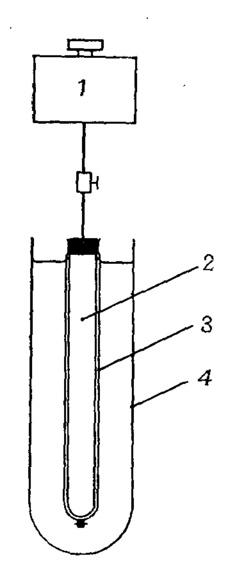


Рис. 210. Диализ в тонком слое.

1—вибрационная мешалка; *2* — стеклянный стержень; *3* — трубка для диализа; *4*—пробирка с водой.

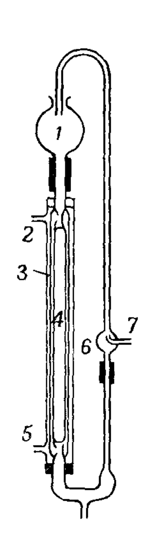


Рис. 211. Противоточный диализатор Тейлора.

1 — резервуар для диализуемого раствора; *2* — слив промывной воды; *3*—целлофановая трубка для диализа; *4*—стеклянная трубка, закрытая с обоих концов; *5* — подвод промывной воды; *6*, *7* — подвод воздуха для принудительной циркуляции диализуемого раствора.

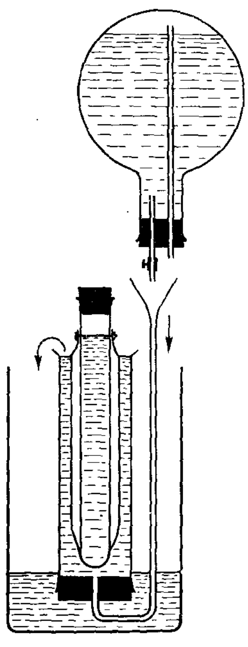


Рис. 212. Скоростной диализатор Критского.

Диализуемый раствор заключен в целлофановую трубку, в которую вставлена пробирка с водой.

В простейшем случае диализ ведут в трубке, оба конца которой закрыты, но в которой имеется достаточное пространство для увеличения объема жидкости в ходе диализа. Концы трубки закрывают двумя способами. Согласно первому, конец трубки заворачивают два раза так, чтобы образовался рант шириной примерно 10 *мм*, который затем складывают «гармошкой» в виде 2—3-миллиметровых складок и перевязывают прочной нитью (рис. 209, *а*, *б*). По второму способу конец трубки зажимают между резиновой пробкой и кольцом из органического стекла (рис. 209, *в*).

Трубки для диализа помещают в большие сосуды с проточной водой. Иногда эффективность диализа повышают вкладыванием стеклянных трубочек так, чтобы диализуемая жидкость находилась в тонком слое. Скорость диализа можно далее повысить перемешиванием или противоточным промыванием. Очень эффективное и простое устройство приведено на рис. 210; на рис. 211 и 212 изображены высокопроизводительные диализаторы Тейлора [35] и Критского [14, 15].

В диализаторе Критского целлофановая трубка для диализа прикреплена к пробирке, наполненной водой. Жидкость, подвергающуюся диализу, помещают между пробиркой и трубкой (толщина 10—20 *мм*). Все это устройство опущено в широкое колено U-образной трубки, куда из резервуара непрерывно поступает вода. Промывная вода скапливается на дне сосуда, в который помещен диализатор. В этом аппарате 50%-ный раствор сульфата аммония полностью обессоливается в течение 3—5 *час* при пропускании примерно 1—2 *л* воды.

Рис. 213. Пипетка для измерения электропроводности.

Скорость диализа можно значительно увеличить использованием противоточной системы. На этом принципе основаны различные конструкции высокопроизводительных лабораторных и промышленных *противоточных диализаторов*. Простейший из них — диализатор Тейлора [25] (рис. 211). Диализуемый раствор под давлением воздуха, выпускаемого из сопла, поступает в верхний резервуар, из которого стекает в виде тонкого слоя между мембраной и трубкой *4*, запаянной с обоих концов. В противоположном направлении из трубки *5* поступает вода, которая вытекает сверху через сливное отверстие *2*.

Стерильный диализатор описал Мальфитано [18]; в этой работе он также подробно описал способы приготовления коллоидных мешочков.

Крэг [6] показал, что диализ можно использовать и для фракционирования веществ. Для этой цели он применял маленькие приборчики, сходные с аппаратурой, применяемой для противоточного распределения (см. гл. XVI). Подбором мембран с соответствующим размером пор можно добиться очень хорошего разделения высокомолекулярных веществ. Однако в последнее время эта техника вытесняется методом хроматографии на колонках, наполненных сефадексом (см. ниже).

В так называемых *диализационных колоннах* диализуемое вещество проходит последовательно через ряд диализационных ячеек, соответствующих тарелкам дистилляционной колонны [30, 31, 34]. Колонны этого типа пока еще не нашли широкого применения.

Экстрактор Сокслета после соответствующей переделки может быть использован для диализа без доступа воздуха или в вакууме (Голодец, [11, 12]).

В начале диализа при большой разности концентрации соли по обе стороны мембраны диализ протекает быстро, затем процесс постепенно замедляется. Обычно основную часть низкомолекулярных веществ (соли и т. д.) удаляют диализом против обычной проточной воды, а остаток — диализом против дистиллированной воды или дважды дистиллированной воды. Степень отделения низкомолекулярных веществ в процессе диализа можно определить при помощи различных аналитических методов осаждения, окрашивания и т. д. Для контроля процесса диализа неорганических ионов наиболее удобным способом является измерение электропроводности проб *специальной пипеткой* (рис. 213). В пипетку объемом 1—2 *мл* впаяны дисковые платиновые электроды, которые присоединены к измерительному прибору. В пипетку набирают раствор так, чтобы электроды были полностью погружены, и капиллярный кран перекрывают. Если диализуемый раствор содержит несколько различных электролитов, то пипетку калибруют, измеряя электропроводность растворов известной концентрации. В некоторых проточных диализаторах электроды вмонтированы непосредственно в прибор.

4. УЛЬТРАФИЛЬТРОВАНИЕ

При *ультрафильтровании* низкомолекулярные вещества отделяют от высокомолекулярных при помощи фильтра с достаточно малыми порами. Поскольку такие фильтры обладают гораздо бóльшим сопротивлением, чем

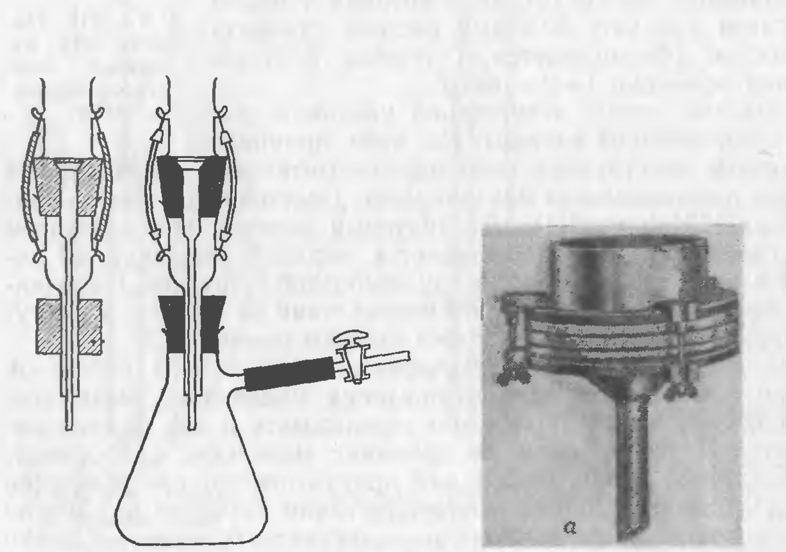



Рис. 214. Ультрафильтр Бува.

Рис. 215. Ультрафильтры Зигмонди (*а*) и Тиссена (*б*).

обычные фильтры, то процессы фильтрования необходимо ускорить, применяя повышенное или пониженное давление. Поэтому ультрафильтры имеют относительно сложную конструкцию. Мембрану обычно помещают на твердую фильтровальную пластинку, которая представляет собой сетку из нержавеющей стали, фарфора или пористый фильтр из стекла. Примене-

ние повышенного давления в большинстве случаев выгоднее и дает возможность избежать вспенивания фильтрата, часто наблюдаемого при работе в вакууме. При ультрафильтровании концентрированных растворов часто требуется перемешивание для того, чтобы предотвратить осаждение коллоида, который забивает поры фильтра.

Два вакуумных ультрафильтра — *ультрафильтр Зигмонди* и *ультрафильтр Бува* — изображены на рис. 215, *а* и 214. *Ультрафильтр Тиссена* [37] можно использовать с применением как вакуума, так и давления (до 5 *ат*) (рис. 215, *б*). Обзор работ по ультрафильтрованию приведен в книге Товарницкого и Глухарева [38].

5. ЭЛЕКТРОДИАЛИЗ

Существует два основных типа электродиализаторов — электродиализатор Паули [26] и электродиализатор Бринтцингера [6]. Их конструкция схематически изображена на рис. 216.

Электродиализатор Паули имеет ряд недостатков. В анодном и катодном пространствах постепенно изменяется pH, отношение объема диализуемого раствора к поверхности мембран невыгодно и скорость диализа

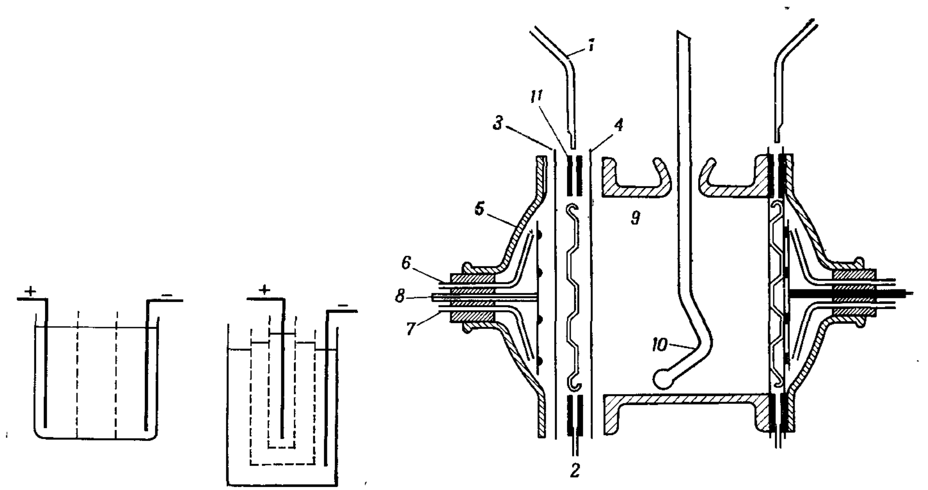


Рис. 216. Схема электродиализатора.

Рис. 217. Электродиализатор Бруйна—Трёльстра (левая часть разобрана, правая—смонтирована).

1 и *2* — подвод и отвод промывной воды; *3* и *4* — мембраны; *5* — крышка электрода; *6* и *7* — подвод и отвод воды в электродном пространстве; *8* — электрод; *9* — диализационное пространство; *10* — мешалка; *11* — кольцо с трубками для подвода и отвода воды.

невелика. Эти недостатки устранены в некоторых других приборах. На рис. 217 показана конструкция электродиализатора, который может быть собран из крышек вакуумных эксикаторов [8]. Очень эффективна проточная модификация диализатора Паули, изображенная на рис. 218. Ее можно изготовить из органического стекла; диализуемый раствор и вода движутся навстречу друг другу по наиболее длинному зигзагообразному пути. Катодом служит посеребренная жесть, анодом — графитовая пластинка.

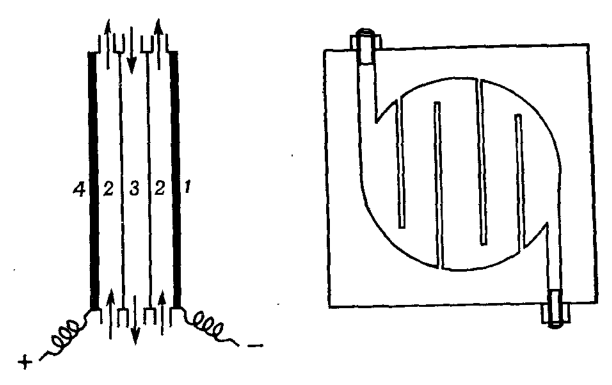


Рис. 218. Электродиализатор из органического стекла.

1 — серебряный катод; *2* — вода; *3* — полезное пространство; *4* — угольный анод.

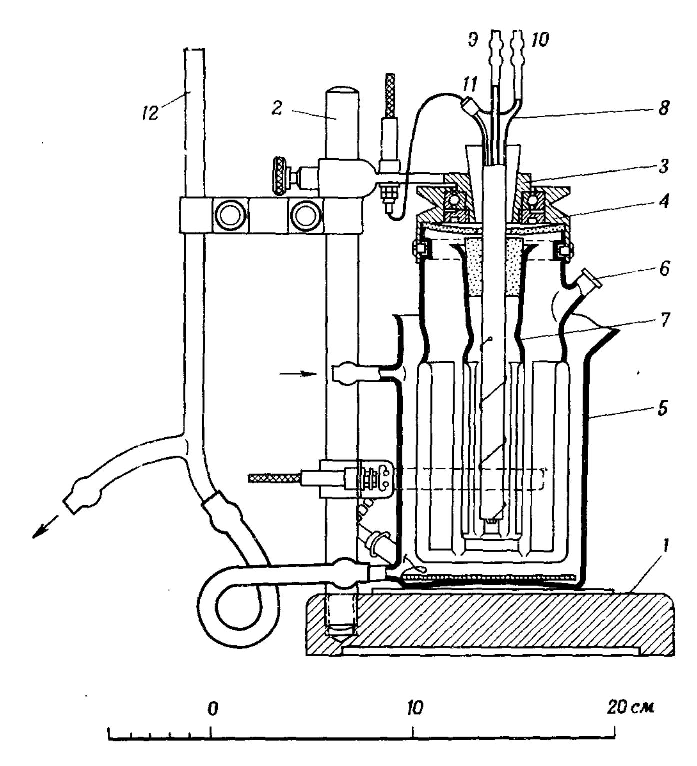


Рис. 219. Электродиализатор Бринтцингера.

1 и *2* — штатив; *3* и *4* — металлическая арматура с шарикоподшипником и желобком для ремня, связывающего диализатор с электромотором; *5* — сосуд для промывания водой (на дне сосуда находится сетчатый платиновый катод); *6* — вращающаяся часть диализатора (на каркас из стеклянных палочек натянут целлофан); *7* — каркас из стеклянных палочек, отделяющий диализационное пространство от анодного пространства; *8* —стеклянная трубочка с подводом *9* и отводом *10* для промывной воды и со спиральным платиновым анодом *11*; *12* — устройство для поддержания постоянного уровня в пространстве между *5* и *6*.

Электродиализатор Бринтцингера (рис. 219) состоит из наружной ванны с проточной водой, из средней корзины, изготовленной из стеклянных палочек и обернутой целлофаном, и из такой же внутренней корзины меньшего диаметра. В средний целлофановый сосуд помещают диализуемый раствор, внутренний сосуд промывается водой. Платиновая проволока служит внутренним электродом; платиновая сетка, находящаяся на дне внешнего сосуда,— внешним электродом. Средний сосуд с раствором вращается при помощи моторчика. Этот прибор можно использовать и для обычного диализа.

Электродиализаторы для небольших количеств раствора, которые могут быть собраны из обычных лабораторных деталей, описаны Бэром [1] и Бернхардтом [3]. Конструкция Новотного [25] позволяет проводить диализ с объемами растворов от 0,5 до 300 *мл*.

В любом случае электродиализ сопровождается *эффектом Бете — Торопова*: на анодной мембране скапливается растворитель и концентрация коллоида понижается, тогда как у катодной мембраны коллоид концентрируется (см. рис. 220). Это явление используется для концентрирования и отделения высокомолекулярных веществ и называется *электродекантацией*.

В настоящее время электродиализаторы используют сравнительно редко. Их преимуществом является быстрота и полнота удаления солей на последней стадии диализа, а недостатки заключаются в изменении pH на электродах и сложности конструкции. Поэтому электродиализ вытесняется методами обессоливания на ионитах или сефадексе (см. ниже).

6. ЭЛЕКТРОУЛЬТРАФИЛЬТРОВАНИЕ

Для быстрого отделения низкомолекулярных ионов от высокомолекулярных веществ можно использовать сочетание электродиализа с ультрафильтрованием. Комбинация указанных методов позволяет ускорить

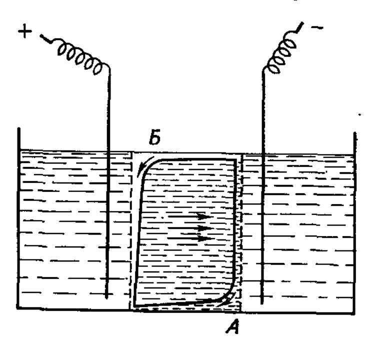


Рис. 220. Схема электродекантации.

А — область высокой концентрации; *Б* — область низкой концентрации.

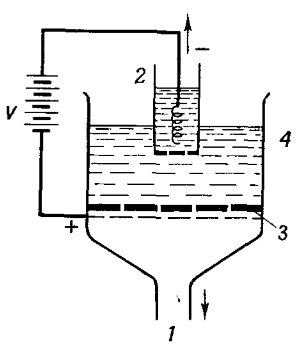


Рис. 221. Схема электроультрафильтрования.

1 — к колбе Бунзена; *2* — вакуумная воронка с катодом; *3* — мембрана на опорной сетке, на нижней поверхности которой находится анод; *4* — мембрана катодного пространства; *V* — источник постоянного тока.

отделение низкомолекулярных ионов в 100 раз по сравнению с диализом. Одновременно происходит концентрирование высокомолекулярных веществ [2].

Схема электроультрафильтрования приведена на рис. 221. Основной частью прибора является воронка Бюхнера, присоединенная к колбе Бунзена. Фильтровальная пластинка воронки изготовляется из пористой массы, которая сверху покрыта коллодиевой мембраной, а снизу тонким слоем платины, соединенным с анодом. В воронку Бюхнера помещают мешалку и пористый фильтр грушевидной формы. Этот фильтр покрыт снаружи мембраной, а внутри — тонким слоем платины, соединенным с катодом.

Раствор, из которого хотят удалить низкомолекулярные электролиты, наливают в воронку Бюхнера, а колбу Бунзена и погружной фильтр присоединяют к вакууму. В поле постоянного электрического тока одновременно происходит электродиализ и электроультрафильтрование. В процессе работы необходимо следить за тем, чтобы температура не слишком повышалась, для чего следует подобрать достаточно низкую силу тока. Чтобы не происходило постоянного понижения pH, увеличивают фильтровальную поверхность у анода или же периодически меняют полюса (минимум через 2 *мин*).

Как и электродиализ, электроультрафильтрование сопровождается нежелательным *эффектом Бете — Торопова* (см. выше). Этот эффект может способствовать денатурации белков на поверхности мембраны.

7. ГЕЛЬ-ФИЛЬТРАЦИЯ

В 1959 г. Порат и Флодин [27] описали новый метод разделения высокомолекулярных веществ хроматографическим фильтрованием на колонках, наполненных гелями. Аналогичную попытку предприняли еще раньше Лейт и Ратвен [17], использовавшие с этой целью крахмал, однако только метод Пората и Флодина получил широкое применение.

Материал, предложенный этими авторами, так называемый сефадекс, получается из декстрана путем сшивания. Отдельные сорта сефадекса различаются по степени сшивания.

В воде сефадекс набухает, причем количество поглощенной воды обратно пропорционально степени сшивания и поэтому является характерным для каждого данного препарата. При набухании сефадекса возникают зерна, из которых легко можно приготовить хроматографические колонки, отличающиеся относительно небольшим сопротивлением.

Если на колонку нанести смесь низкомолекулярных и высокомолекулярных веществ и вымывать их током воды, то высокомолекулярные вещества не проникают внутрь зерна и выходят с первой порцией промывной воды, тогда как низкомолекулярные вещества, проникающие внутрь зерна, выходят лишь при вымывании большим объемом воды.

Обычно для фильтрования через сефадекс используют колонки с впаянным фильтром из пористого стекла, причем «мертвое пространство» под фильтром должно быть возможно меньшим. Наполнение колонки проводят так же, как при подготовке колонок для хроматографирования через иониты (см. гл. XX). Сефадекс наливают в колонку в виде суспензии и дают ему осесть. Вещество наносят в виде максимально концентрированного раствора, избегая взмучивание верхнего слоя сефадекса. Скорость вымывания может быть значительна по сравнению с ионитами, так как равновесие устанавливается очень быстро. Контроль фракций может быть осуществлен спектрофотометрически (для белков и нуклеиновых кислот) или измерением электропроводности (для неорганических солей). На рис. 222 изображен

ход отделения альбумина сыворотки с молекулярным весом 70 000 от большого избытка сернокислого аммония.

Разделение веществ зависит от степени сшивания сефадекса. Главные типы сефадекса приведены ниже.

Сефадекс	Степень набухания, *г* воды на 1 *г* сефадекса	Граница деления мол. весов
G 25	2,7	2 000—3 000
G 50	4,8	7 000—10 000
G 75	7,9	40 000
G 100	10,0	Выше 40 000

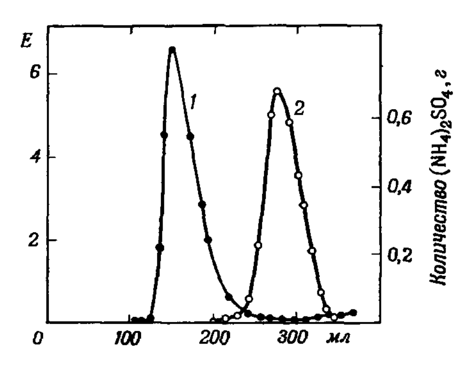


Рис. 222. Разделение высокомолекулярных и низкомолекулярных веществ на колонке, наполненной сефадексом.

1 — пик сывороточного альбумина (измерено экстинкцией при 280 *ммк*); *2* — пик сульфата аммония (измерено пипеткой для определения электропроводности).

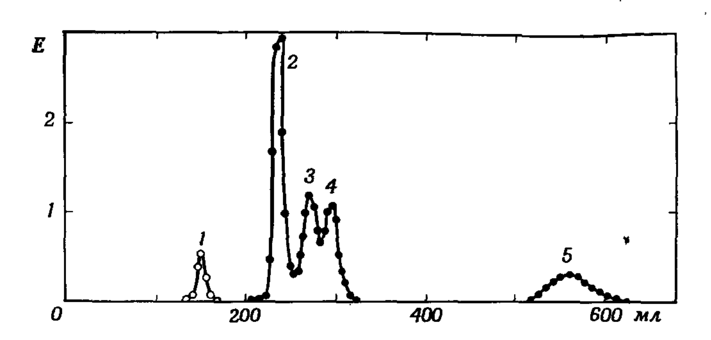


Рис. 223. Систематическое фракционирование на сефадексе.

1 — сывороточный альбумин; *2* — изолейцин; *3* — фенилаланин; *4* — тирозин; *5* — триптофан.

Этот метод пригоден для быстрого и количественного разделения высокомолекулярных и низкомолекулярных веществ и может полностью заменить диализ и электродиализ. При соответствующих условиях на колонках, наполненных сефадексом, можно осуществить разделение не только на две

основные фракции, но и очень тонкое фракционирование компонентов, которые лишь незначительно различаются по молекулярным весам [28]. Кроме «эффекта сит», главными эффектами в этом случае являются адсорбция и ионный обмен (рис. 223).

ЛИТЕРАТУРА

1. Baer J., Kolloid Z., **46**, 176 (1928).
2. Bechhold H., Rosenberg A., Biochem. Z., **157**, 85 (1925).
3. Bernhardt F., Arnow L., Bratton A., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **9**, 387 (1937).
4. Bethe A., Toropoff T., Z. Physik. Chem., **88**, 686 (1914).
5. Bethe A., Toropoff T., Z. Physik. Chem., **89**, 597 (1915).
6. Craig L., Symposium on Protein Structure, Neuberger Ed., Wiley, London, 1958.
7. Brintzinger H., Rothaar A., Beier H., Kolloid Z., **66**, 183 (1934).
8. De Bruyn N., Troelstra N., Kolloid Z., **84**, 192 (1938).
9. Elford H., Trans. Faraday Soc., **33**, 1094 (1937).
10. Ettisch G., Hellrigel E., Biochem. Z., **248**, 65 (1932).
11. Golodetz A., Chem. Ztg., **37**, 259 (1913).
12. Golodetz A., Z. Physiol. Chem., **86**, 315 (1913).
13. Graham N., Trans. Roy. Soc., London, **151**, 183 (1861).
14. Критский Г. А., Биохимия, **13**, 543 (1949).
15. Критский Г. А., Биохимия, **15**, 334 (1950).
16. L'Hermite N., Ann. Chim. Phys., **43** (3), 420 (1855).
17. Lathe G. H., Ruthven C. R. J., Biochem. J., **62**, 665 (1956).
18. Malfitano G., Z. Physikal. Chem., **68**, 232 (1910).
19. Manegold E., Trans. Faraday Soc., **33**, 1088 (1937).
20. Manegold E., Kalauch Z., Kolloid Z., **86**, 313 (1939).
21. Manegold E., Stüber C., Z. Physikal. Chem., **173A**, 321 (1935).
22. McBain J., Stuewer R. F., J. Phys. Chem., **40**, 1157 (1936).
23. Meyer K. H., Trans. Faraday Soc., **33**, 1073 (1937).
24. Michaelis L., J. Gen. Physiol., **12**, 55, 221, 473, 487 (1929).
25. Nowotny A., Acta Phisiol. Hungar., **1**, 27 (1950).
26. Pauli W., Biochem. Z., **152**, 355 (1924).
27. Porath J., Flodin P., Nature, **183**, 1657 (1959).
28. Porath J., Biochim. Biophys. Acta, **39**, 193 (1960).
29. Saroff H. A., Dillard G. H., Arch. Biochem. Biophys., **37**, 310 (1952).
30. Singer A., Helv. Chim. Acta, **29**, 1984 (1946).
31. Singer A., Helv. Chim. Acta, **30**, 334 (1947).
32. Sollner N., J. Phys. Chem., **50**, 54, 88, 470 (1946).
33. Stauffer R. E., Technique of Organic Chemistry, vol. III, chap. V, Interscience, New York, 1950.
34. Tavel P., Helv. Chim. Acta, **30**, 334 (1947).
35. Taylor A. R., Parpart A. K., Vallentine R., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **11**, 659 (1939).
36. Toerell T., Proc. Soc. Exptl. Biol. Med., **33**, 282 (1935).
37. Thiessen M., Biochem. Z., **140**, 457 (1923).
38. Товарницкий В. И., Глухарев Г. П., Ультрафильтры и ультрафильтрование, М., 1951.
39. Воскресенский О. И., Техника лабораторных работ, Госхимиздат, М., 1947.
40. Walden P., Z. Physikal. Chem., **10**, 699 (1892).

ГЛАВА X

Высаливание и осаждение

Б. КЕЙЛ

Осадить вещества из раствора можно тремя различными путями: вытеснением, изменением pH или путем образования нерастворимых соединений

1. ОСАЖДЕНИЕ МЕТОДОМ ВЫТЕСНЕНИЯ

Если два вещества, растворяющиеся в отдельности в данном растворителе, взаимно трудно растворимы, то более растворимое вещество при соответствующей концентрации будет вытеснять из растворителя менее растворимое вещество.

На этом принципе основаны два метода выделения веществ из раствора: 1) высаливание (с использованием неорганических или органических солей в водных растворах); 2) *осаждение* (с использованием двух или более взаимно смешивающихся растворителей).

1.1. Высаливание

Для высаливания неорганическую или органическую соль прибавляют к раствору вещества в порошкообразной форме или в растворенном виде. Выбор соответствующей соли определяется следующими условиями:

1) соль не должна реагировать с веществом, которое хотят выделить из раствора;

2) соль должна обладать достаточной растворимостью;

3) pH раствора не должен сильно меняться при прибавлении соли;

4) растворимость соли не должна очень сильно меняться при изменениях температуры;

5) соль должна быть легко отделимой от выделенного из раствора продукта или же от самого раствора.

Из катионов для высаливания пригодны прежде всего катионы аммония, натрия, калия, реже — кальция, магния. Из анионов применяют главным образом сульфат-, хлор-, фосфат- и цитрат-ионы.

Высаливающее действие ионов особенно подробно изучалось в области химии аминокислот и пептидов (см., например, [1]). Влияние ионов прибавляемых солей на вещества, ионизующиеся в водных растворах, не сводится просто к снижению растворимости; при прибавлении небольшого количества соли вначале растворимость повышается, и только при дальнейшем повышении концентрации соли достигается эффект высаливания (см. рис. 224).

Избирательное разделение веществ на основе различной растворимости в растворах солей называется *фракционным высаливанием*. Преимуществами этого метода являются мягкие условия выделения, экономичность, как в смысле реактивов,так и приборов, и большая эффективность.

Метод высаливания широко используется в органической химии. При помощи этого метода из водных растворов можно выделять многие растворители, которые ограничено смешиваются с водой (спирты, эфир, диоксан и т. д.).

Добавлением солей при экстракции часто удается разрушить устойчивые эмульсии, так как поверхностное натяжение при этом повышается,

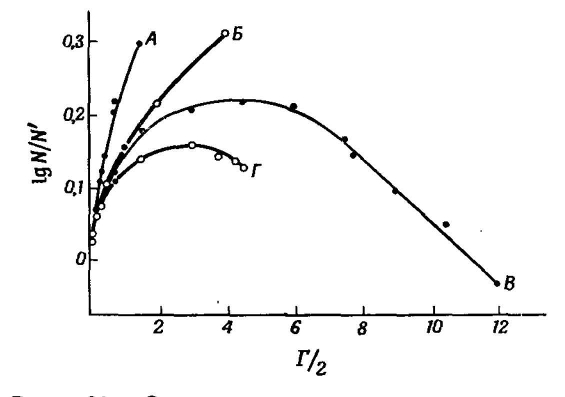


Рис. 224. Зависимость растворимости цистина от ионной силы растворов солей.
А — $CaCl_2$; *Б* — NaCl; *В* — $(NH_4)_2SO_4$; *Г* — Na_2SO_4.

а удельный вес водного раствора становится больше (см. гл. XVI). Высаливание широко применяют для выделения из водных растворов жирных кислот и сульфокислот. Растворимые в воде амиды выделяют высаливанием поташом. В химии белков и нуклеиновых кислот высаливание широко применяют не столько для выделения, сколько для разделения веществ. Низкотемпературное фракционирование сыворотки, которое позволяет получать в промышленном масштабе ценные препараты для переливания крови, диагностики и лечения ряда инфекционных болезней, является блестящим примером того, насколько эффективно сложные смеси высокомолекулярных веществ могут быть разделены сочетанием высаливания, осаждения органическими растворителями и изменения pH.

1.2. Осаждение растворителями

Используя взаимно смешивающиеся растворители, в которых данное вещество растворяется по-разному, можно получить подходящую среду для кристаллизации. Помимо этого, вещество, растворенное в одном из этих растворителей, можно высадить из раствора или разделить на фракции прибавлением второго растворителя. В этом случае растворитель выполняет ту же функцию, что и соль при высаливании.

Вещества из водных растворов осаждают обычно низшими спиртами, ацетоном, диоксаном, пиридином и т. п. Наиболее часто используют такие комбинации органических растворителей, как спирт — эфир, эфир — петролейный эфир, этаиол — этилацетат и т. д.

Осаждение растворителями особенно полезно в тех случаях, когда очистка вещества кристаллизацией невозможна из-за чувствительности вещества к повышенной температуре. В случае веществ, изменяющихся при нормальной температуре под действием органических растворителей (белки), часто удается осуществить осаждение из водных растворов при низких температурах (от —5 до —15°) прибавлением органического растворителя тонкой струей из капилляра под поверхность жидкости при интенсивном перемешивании [2, 3].

Из растворов органических веществ осаждением органическими растворителями часто удается выделить неорганические соли, так как большинство неорганических солей практически нерастворимо в неполярных растворителях. Однако при этом необходимо учитывать, что существует большое число неорганических солей, растворимых в спирте, как, например, сулема, азотнокислое серебро, иодистый калий и т. д. Более подробные сведения о растворимости солей в органических растворителях приведены в табл. 31 на стр. 393.

2. ОСАЖДЕНИЕ ПУТЕМ ИЗМЕНЕНИЯ pH

Органические кислоты и основания, нерастворимые в воде, часто образуют хорошо растворимые в воде соли. Растворы этих солей можно очистить фильтрованием, обесцвечиванием путем адсорбции и т. п.

При подкислении или подщелачивании таких растворов регенерируется соответствующая нерастворимая кислота или основание, которые затем можно выделить экстракцией, фильтрованием и т. п.

Успешная очистка веществ переосаждением путем изменения pH требует соблюдения ряда условий. Прежде всего необходимо на небольших количествах убедиться в пригодности избранного метода. Некоторые органические кислоты растворимы в избытке прибавляемой неорганической кислоты или просто в воде (например, фенолсульфокислота, уксусная кислота и т. д.). То же самое относится и к органическим основаниям, которые иногда удается выделить из раствора после подщелачивания только дополнительным высаливанием (производные пиридина и т. д.).

При очистке вещества в виде его соли при помощи активированного угля или другого адсорбента необходимо правильно подобрать количество адсорбента, чтобы вместе с примесями на нем не адсорбировалась значительная часть очищаемого вещества (подробнее об этом см. в гл. XV).

Свойства вещества после его выделения из соли сильно зависят от способа выделения. В большинстве случаев медленное прибавление осадителя (неорганическая кислота или основание) при перемешивании способствует образованию хорошо фильтруемых осадков, тогда как при быстром подкислении получаются вещества в виде труднофильтруемых липких хлопьев.

Обычно этот метод не является завершающей операцией очистки вещества; в большинстве случаев после очистки осаждением необходима дальнейшая очистка осажденного вещества от примесей путем кристаллизации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cohn E. J., Edsall J. T., Proteins, Amino Acids and Peptides, New York, 1943.
2. Cohn E. J., Strong L. E. et al., J. Am. Chem. Soc., 68, 459 (1946).
3. Edsall J. T., Advances in Protein Chemistry, 3, 383 (1947).

ГЛАВА XI

Перегонка

В. ГЕРОУТ,
М. ГУДЛИЦКИЙ

1. ВВЕДЕНИЕ

Перегонка представляет собой процесс, основанный на различии состава жидкости и ее пара. Перегонку чаще всего применяют для очистки жидких веществ, т. е. для их отделения от менее летучих примесей, или для разделения смесей жидких (или сжиженных) веществ с различной температурой кипения. При перегонке чистого вещества температура кипения постоянна, так как состав жидкости и пара одинаков. В этом случае перегонку применяют только для определения температуры кипения и для контроля чистоты вещества. Температуру кипения можно точно определить, пользуясь специальным прибором.

При *простой перегонке* перегоняемую жидкость нагреванием переводят в парообразное состояние и затем конденсируют в отдельной части прибора. При этом полного разделения удается достигнуть лишь в том случае, когда примесь совершенно нелетуча или разница в температурах кипения разделяемых компонентов достаточно велика (не менее 150°). Для разделения компонентов смеси с меньшей разницей в температурах кипения следует применять *фракционную перегонку*. Рекомбинацией фракций и повторной перегонкой можно увеличить эффективность разделения. Фракции отбирают по температуре кипения дистиллата, которая в течение процесса перегонки непрерывно повышается. Трудоемкую и занимающую много времени операцию систематической разгонки фракций можно сократить, применяя эффективную аппаратуру (*колонку*), в которой пары вещества частично конденсируются по пути от перегонной колбы до холодильника. При такой *фракционной перегонке* (*ректификации*) достигается очень эффективный контакт потока паров вещества с жидкостью, возвращающейся обратно в перегонную колбу, вследствие чего дистиллат к моменту установления равновесия в колонке оказывается обогащенным наиболее летучим компонентом.

Перегонку веществ, частично или полностью разлагающихся при температуре кипения при атмосферном давлении, осуществляют *при пониженном давлении* (в вакууме). Одним из вариантов перегонки в вакууме является *молекулярная перегонка*, которую применяют для очистки или выделения веществ с очень низкой упругостью паров.

Перегонку с успехом можно использовать также для очистки твердых веществ с низкой температурой плавления и сжиженных газов.

2. СВОЙСТВА СМЕСИ ЖИДКОСТЕЙ

Поведение смесей жидких веществ при перегонке зависит от **их** взаимной растворимости.

Различают три случая взаимной растворимости жидкостей.

1. Жидкости *взаимно нерастворимы*; поведение таких смесей при перегонке рассматривается в разделе, посвященном перегонке с водяным паром (стр. 285).

2. Жидкости *ограниченно растворяются друг в друге* и при определенном соотношении образуют две фазы. Образование двух фаз особенно нежелательно при фракционной перегонке на колонке. До тех пор пока перегоняемые смеси состоят из двух фаз, их поведение совершенно аналогично поведению системы двух взаимно несмешивающихся жидкостей.

3. Жидкости *смешиваются в любом соотношении*. Состав паров такой смеси зависит от взаимодействия молекул отдельных компонентов.

В настоящей главе будут рассмотрены свойства смесей жидкостей третьего типа. Если в смеси находятся химически родственные вещества (например, гомологи), то их молекулы взаимодействуют друг с другом практически так же, как молекулы чистых компонентов. Такие растворы называют идеальными. Величина упругости паров каждого компонента определяется его молярной концентрацией в растворе. Эта зависимость выражается *законом Рауля*:

$$p_1 = P_1 x_1; \quad p_2 = P_2 x_2 \quad \text{и т. д.,} \tag{1}$$

где p_1, p_2 — парциальные давления рассматриваемых компонентов, P_1 и P_2 — давление насыщенных паров этих веществ, а x_1 и x_2 — их молярные концентрации.

Основным фактором, определяющим возможность разделения смеси двух веществ, является так называемая относительная летучесть α:

$$\alpha = \frac{P_1}{P_2}, \tag{2}$$

т. е. отношение упругости паров компонентов при температуре перегонки. Это отношение представляет собой коэффициент, показывающий степень обогащения газовой фазы более летучим компонентом. Для того чтобы числовое значение этого отношения было больше единицы (или в крайнем случае равно единице), в числитель подставляют значение давления насыщенных паров более летучего компонента.

На практике чаще всего приходится иметь дело с растворами веществ, не являющихся химически близкими друг другу. Поведение таких смесей в большей или меньшей степени отличается от поведения идеальных растворов, и для них закон Рауля недействителен. Поэтому при определении относительной летучести в данном случае нельзя воспользоваться отношением давлений насыщенных паров чистых компонентов, как для бинарных идеальных растворов. Относительную летучесть α таких смесей можно вычислить из соотношения

$$\frac{y}{1-y} = \alpha \frac{x}{1-x}, \tag{3}$$

где x — молярная концентрация низкокипящего компонента в растворе, а y — молярная концентрация этого же вещества в парах (см., например, [131]). Обе величины находят опытным путем.

При рассмотрении возможности разделения веществ перегонкой можно использовать *графические методы*. Зависимость состава паров или температур кипения бинарной смеси от ее состава часто изображают в виде графика, приведенного на рис. 225. Очень удобно пользоваться диаграммой, изображающей равновесные состояния пара и жидкой фазы для различных молярных концентраций бинарной смеси. Кривые равновесных состояний,

приведенные на рис. 226, можно построить на основе уравнения (3). Кривые такого типа применяют также для графического расчета числа теоретических тарелок колонки (см. стр. 219).

Кривая равновесных состояний каждой бинарной смеси имеет характерную форму. Чем больше отличаются друг от друга температуры кипения компонентов, приближающихся по свойствам к идеальному раствору, иначе говоря, чем выше значение α, тем более выпуклую форму имеет кривая. Наоборот, при низких значениях α кривая по форме приближается к диагонали.

Кривая равновесных состояний неидеального раствора имеет менее правильную форму (например, рис. 225, *II*). Некоторые растворы, сильно

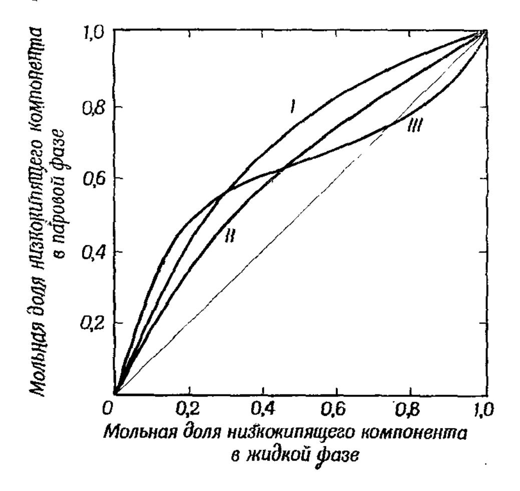


Рис. 225. Состав жидкой и паровой фазы бинарной смеси.

I — идеальный раствор; *II* — неидеальный раствор; *III* — раствор, сильно отличающийся от идеального и образующий азеотропную смесь.

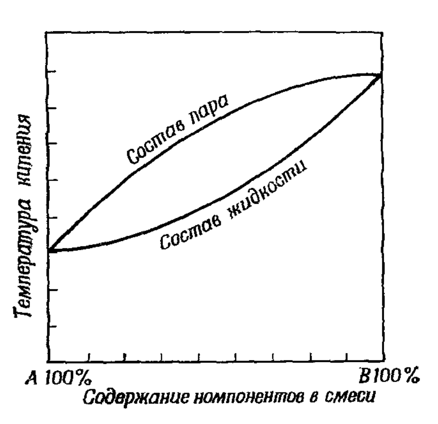


Рис. 226. Кривая равновесных состояний системы жидкость — пар.

отличающиеся от идеальных, характеризуются кривыми особой формы. Такими растворами являются, например, бинарные смеси веществ, которые при определенном молярном соотношении имеют максимум или минимум упругости паров. В первом случае при перегонке отгоняется сначала смесь постоянного состава (при данном давлении), так называемая азеотропная смесь, а затем тот компонент, который находился в первоначальной смеси в избытке. Во втором случае сначала отгоняется тот компонент, который по отношению к составу азеотропа присутствует в избытке, а азеотропная смесь ведет себя как высококипящий компонент. В случае образования азеотропных смесей кривая равновесных состояний пересекает диагональ (рис. 225, *III*); точка пересечения отвечает составу азеотропной смеси (в этой точке $x = y$).

Образование азеотропных смесей при перегонке представляет собой частое явление: в литературе описано более 3000 бинарных азеотропных смесей [13]; известно также большое число тройных азеотропных смесей. Ряд азеотропных смесей с указанием их состава и температур кипения приведен в работе [90]. Однако не всегда возможно заранее предугадать, возникнет при перегонке азеотропная смесь или нет. Образование азеотропной смеси тем вероятнее, чем ближе друг к другу температуры кипения

рассматриваемых веществ или чем больше различие в их полярности. Как правило, возникновение азеотропной смеси мешает перегонке, препятствуя разделению веществ. Однако в некоторых случаях образование азеотропной смеси можно использовать для выделения веществ, не разделяющихся при обычной перегонке. Более подробно этот вопрос рассмотрен в разделе, посвященном азеотропной перегонке (стр. 280).

3. ПРОСТАЯ ПЕРЕГОНКА

Как правило, *простую перегонку* применяют для разделения жидких веществ, значительно различающихся по своей летучести, например для отгонки растворителя от нелетучего остатка или для разгонки жидкостей, сильно отличающихся друг от друга по своим температурам кипения.

Посредством простой перегонки удается разделить вещества в том случае, если разница в их температурах кипения составляет около 150—200°. При меньшей разнице в температурах кипения разделение может быть достигнуто лишь при помощи дефлегматора (см. ниже).

Особым случаем применения простой перегонки является перегонка с целью построения кривой равновесных состояний для перегонки сложных смесей. Примером может служить анализ бензина стандартными методами (например, в Германии методом Энглера и Уббелоде, в США — методом ASTM [60, 10]).

3.1. Оборудование для простой перегонки

Простейший прибор для перегонки состоит из перегонной колбы, холодильника и приемника. К горлу *перегонной колбы* припаяна боковая трубка, служащая для отвода паров (рис. 227, *а*). В качестве перегонной колбы можно использовать также любую колбу, снабженную пробкой с двумя отверстиями и согнутой трубкой или же насадкой (рис. 227, *б*, *в*). Термометр, показывающий температуру кипения перегоняемой жидкости, должен быть размещен так, чтобы шарик ртути находился чуть ниже боковой трубки и полностью омывался парами.

К концу боковой трубки присоединяют *холодильник*. Для перегонки наиболее удобен холодильник Либиха (рис. 227, *а*). Водяную рубашку этого холодильника можно припаять к охлаждаемой трубке или присоединить к ней при помощи резиновых трубок. В последнем случае холодильник выдерживает гораздо большие перепады температур, т. е. большую разность температур паров перегоняемого вещества и охлаждающей воды. Водяное охлаждение можно применять при перегонке жидкостей, кипящих до 120° (для холодильников из иенского стекла — до 140—150°). При перегонке веществ с более высокой температурой кипения подачу холодной воды следует прекратить и охлаждать пары только нагретой водой, имеющейся в рубашке холодильника, или вообще выпустить воду из холодильника. Небольшие количества жидкости можно перегонять с водяным холодильником, даже если ее температура кипения достигает 200°. Следует помнить, что при слишком быстрой перегонке любой водяной холодильник может дать трещину. При температуре кипения перегоняемой жидкости выше 160° рекомендуется пользоваться воздушным холодильником.

Другие типы холодильников (шариковые, спиральные, холодильник Димрота и др.) при перегонке употребляют реже, так как в них задер-

живается сравнительно большое количество дистиллата. В тех случаях, когда необходимо использовать эти более эффективные охлаждающие устройства, прибор следует собирать так, чтобы холодильник находился в вертикальном положении.

Для перегонки высококипящих соединений можно пользоваться прибором из двух перегонных колб, изображенным на рис. 228.

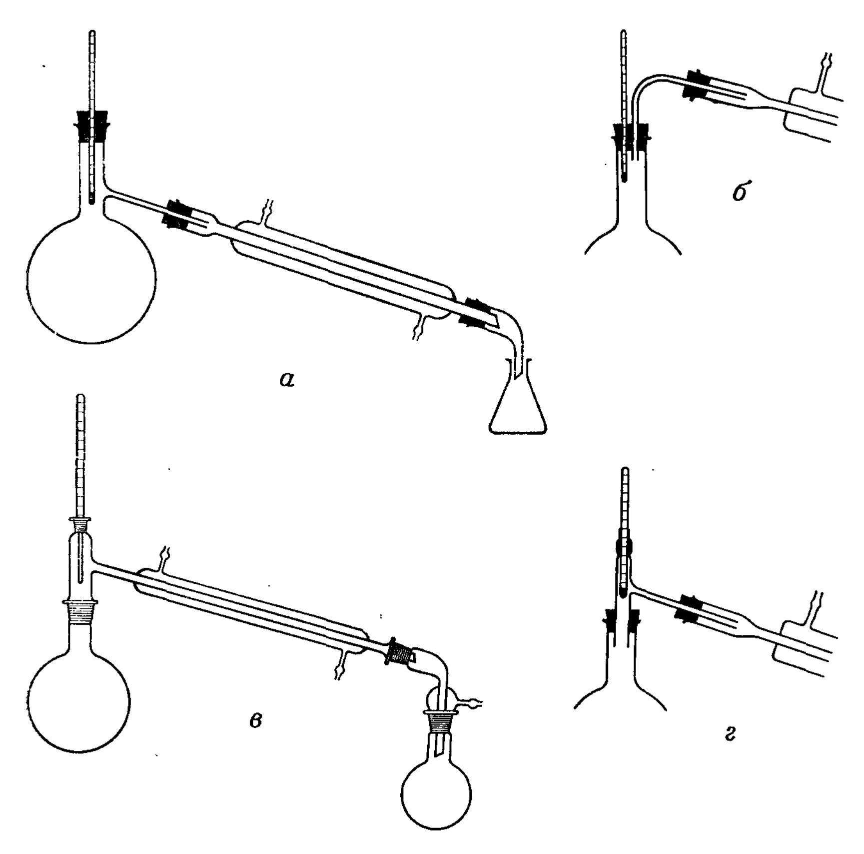


Рис. 227. Приборы для простой перегонки.

Холодильник соединяют с приемником посредством *алонжа* (рис. 227, *а*, *в*). Применение алонжа снижает потери легколетучих соединений и предотвращает увлажнение дистиллата. При работе с высоколетучими или легко воспламеняющимися жидкостями приемник необходимо герметично присоединить к алонжу и обеспечить удаление несконденсировавшейся части паров. Для этой цели в качестве ловушки можно использовать колбу Вюрца, к отводной трубке которой присоединяют резиновый шланг. Несконденсировавшиеся пары отводятся по шлангу в безопасное место (например, в трубу вытяжного шкафа). Ловушку охлаждают водой, льдом или охлаждающей смесью.

При перегонке органических веществ отдельные части прибора соединяют корковыми пробками. Резиновые пробки разрушаются под действием органических веществ и загрязняют продукты. Очень удобны при-

боры, собранные на *нормальных шлифах.* Простой вариант такого прибора показан на рис. 227, *в.* О правилах работы со шлифами см. стр. 20.

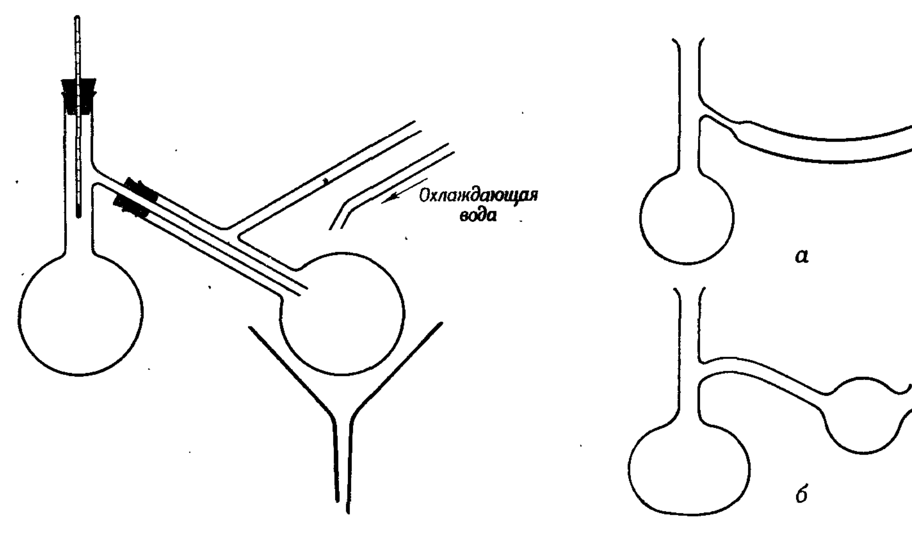


Рис. 228. Прибор для перегонки высококипящих веществ.

Рис. 229. Прибор для кристаллизации высококипящих веществ.

Для перегонки высокоплавящихся веществ удобно использовать перегонную колбу с боковой трубкой саблевидной формы (рис. 229, *а*) или с припаянной колбой-приемником (рис. 229, *б*).

3.2. Насадки (дефлегматоры)

В тех случаях, когда простая перегонка не позволяет добиться требуемого разделения смеси, применяют фракционирующие насадки (дефлегматоры). Такие насадки являются прообразом современных ректификационных колонок. Наиболее распространенные типы дефлегматоров изображены на рис. 230. Оценку эффективности этих примитивных и в настоящее время представляющих лишь исторический интерес устройств можно найти, например, в работе Хилла и Ферриса [89]. Эффективность всех этих дефлегматоров мала главным образом по той причине, что все пары, прошедшие через дефлегматор, после конденсирования отбираются в виде дистиллата.

3.3. Проведение перегонки

Перегонную колбу наполняют жидкостью на две трети ее объема. Для предотвращения перегревания перегоняемой жидкости перед началом перегонки в колбу помещают несколько «*кипятильников*» — кусочков пористого материала (например, пористой глины, кирпича, пемзы и т. д.) величиной с пшеничное зерно. Для той же цели применяют заплавленный с одной стороны капилляр, который вставляют в колбу открытым концом книзу. Для перегонки небольших количеств жидкости удобно пользоваться капилляром, изображенным на рис. 231. Такой капилляр изготовляют

заплавлением капиллярной трубки и вытягиванием волоска из образовавшейся капли стекла.

Для предотвращения перегревания применяют также так называемые платиновые тетраэдры *, изготовляемые двукратным складыванием квадратных пластинок (0,5 × 0,5 *см*) листовой платины с протравленной поверхностью.

Все перечисленные «кипятильники» являются источником мелких пузырьков воздуха, способствующих спокойному равномерному кипению. Взрывное кипение жидкости мешает нормальному ходу перегонки, так как

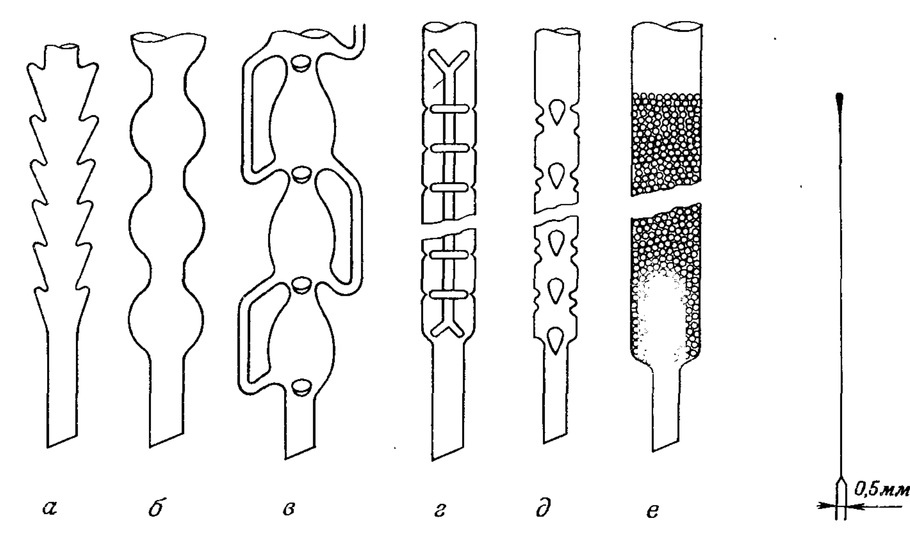


Рис. 230. Насадки для перегонки.
а — грушевидная насадка; *б* — насадка Вюрца; *в* — шариковая насадка с сетками; *г* — насадка Янга; *д* — насадка Снойдера; *е* — насадка Гемпела.

Рис. 231. Капилляр для перегонки.

вызывает разбрызгивание, а при сильном вскипании и перебрасывание перегоняемой жидкости. При сильном перегреве может выскочить пробка или взорваться колба, что в случае горючих веществ приводит к пожарам.

Перегонную колбу нагревают так, чтобы перегонка проходила постепенно. Только в этом случае по показанию термометра можно судить о температуре кипения отгоняемой фракции. При слишком интенсивной перегонке в колбе создается повышенное давление и измеряемая температура не соответствует температуре кипения данной фракции при атмосферном давлении. При перегонке чистого вещества температура кипения в течение всего процесса остается постоянной, и только к концу перегонки, когда пары несколько перегреваются, она возрастает на 1—2°. Повышение температуры в процессе перегонки свидетельствует о том, что отгоняется смесь веществ.

3.4. Фракционная перегонка

Для того чтобы посредством простой перегонки получить более или менее чистый продукт, отгоняемый дистиллат необходимо разделить по температурам кипения на несколько фракций, чаще всего на три: головную,

* По форме это скорее гранулы.

главную и остаток. Головную фракцию вновь перегоняют; при этом новая головная фракция обогащается низкокипящим компонентом. Остаток после второй перегонки можно смешать с главной фракцией от первой перегонки и продолжать разгонку. При этом снова отбирают три фракции (по температурам кипения). Остаток после перегонки обогащен высококипящим компонентом и по составу соответствует остатку от первой перегонки, поэтому обе фракции соединяют вместе. Повторяя эту операцию несколько раз, получают головную и остаточную фракции, кипящие при постоянной температуре, т. е. практически чистые вещества. Средние фракции обогащаются компонентами с промежуточной температурой кипения.

В зависимости от конкретной задачи такой способ разгонки, называемый *фракционной* (*или дробной*) *перегонкой*, можно применять в различных вариантах. Этот способ позволяет разделять смеси веществ с достаточной разницей в температурах кипения. Однако такая разгонка очень трудоемка и связана с большими потерями. Поэтому для разделения смеси жидкостей все чаще пользуются фракционной перегонкой на колонке (ректификацией). Техника этого процесса описана ниже (стр. 218).

4. ФРАКЦИОННАЯ ПЕРЕГОНКА ИЛИ ГАЗО-ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ?

Целесообразно разобраться, в каких случаях следует применять перегонку на эффективной колонке и в каких — газо-жидкостную хроматографию (см. стр. 487). В первую очередь газо-жидкостная хроматография может заменить перегонку, применяемую в аналитических целях, которая прежде была единственным методом анализа сложных смесей жидких веществ. Выделение небольших количеств химически индивидуальных веществ и разделение жидких смесей в количестве порядка грамма гораздо удобнее осуществлять посредством препаративной газо-жидкостной хроматографии. Этот метод требует меньше времени и значительно эффективнее перегонки. Количество теоретических тарелок на единицу длины у хроматографической колонки во много раз больше, чем у ректификационной. Кроме того, для хроматографирования требуется гораздо меньше вещества, чем для перегонки на самой эффективной ректификационной микроколонке.

Казалось бы, все преимущества на стороне газо-жидкостной хроматографии. Однако при решении ряда задач удобнее применять перегонку. Прежде всего это относится к тем случаям, когда необходимо фракционировать большие количества вещества. В этом случае газо-жидкостная хроматография на современном уровне ее развития оказывается малопригодной. Разделение даже десятиграммовых количеств требует многократного повторения операции.

Хроматограф, на котором можно осуществить такое разделение, представляет собой довольно сложный прибор, по крайней мере по сравнению с лабораторной ректификационной колонной обычного типа. Для разделения смеси, содержащей компоненты с сильно различающейся летучестью, требуются сложные многоступенчатые газовые хроматографы или приборы с программированием температуры термостата. Поэтому при современном уровне развития техники целесообразно начинать фракционирование с тщательной разгонки на колонке, а полученные фракции с узким интервалом температур кипения затем анализировать или разделять посредством газо-жидкостной хроматографии. Таким образом, оптимальным вариантом можно считать комбинирование обоих методов.

5. ФРАКЦИОННАЯ ПЕРЕГОНКА НА КОЛОНКАХ (РЕКТИФИКАЦИЯ)

Фракционную перегонку можно использовать как с препаративной, так и с аналитической целями. Различают два вида перегонки: *непрерывную* и *периодическую.*

В первом случае смесь веществ, предназначенная для перегонки, непрерывно подается в определенное место колонки, чаще всего около ее середины. Низкокипящий компонент отбирают в виде дистиллата из головки колонны, а высококипящий компонент — снизу из перегонной колбы. Скорость подачи перегоняемого вещества должна быть такой, чтобы объем подаваемого вещества был равен сумме объемов дистиллатов, отбираемых вверху и внизу колонки. Таким образом, на одном приборе этим способом смесь можно разделить только на две фракции. Смесь можно разделить на большее число фракций, пользуясь системой таких колонок.

В лабораторной практике гораздо чаще применяют периодическую перегонку. При этом из перегонной колбы отгоняют определенное количество вещества, а вверху колонки отбирают произвольное число фракций по мере повышения температуры кипения. Ниже будет рассмотрен только этот вид перегонки. Непрерывная ректификация в лабораторных масштабах имеет гораздо меньшее значение, и ее используют только для приготовления или регенерирования некоторых растворителей и для изучения процессов ректификации в микромасштабе с целью их последующего внедрения в производство. Более подробные сведения о непрерывном способе перегонки можно найти в оригинальных работах [136] или в монографиях [8, 11, 15, 16].

5.1. Факторы, влияющие на производительность процесса ректификации

Интенсивное изучение и широкое применение процесса ректификации позволило установить многие факторы, влияющие на его производительность.

Различают три группы таких факторов. К первой группе относятся факторы, которые определяются *непосредственно конструкцией аппаратуры*, например эффективность насадки, длина колонки, скорость установления равновесия и т. д. Вторую группу составляют факторы, хотя и зависящие от конструкции колонки, но *в некоторой степени зависящие и от режима работы*, например пропускная способность, задержка колонки и перепад давлений. Наконец, к третьей группе относятся факторы, которые можно *менять произвольно в процессе работы* (флегмовое число). Для получения оптимального результата при перегонке необходимо знать зависимость между этими факторами. Только при этом условии в каждом конкретном случае удается выбрать наиболее подходящую аппаратуру и правильный режим работы.

5.2. Эффективность колонки

Эффективность колонки, т. е. ее разделительная способность, зависит от ее *длины*. С увеличением длины колонки увеличивается ее разделительная способность, однако одновременно становится все труднее поддерживать режим работы. Поскольку эффективность колонки возрастает непро-

порционально ее длине, стремятся достичь *максимальной производительности на единицу длины колонки*. С этой целью были сконструированы специальные устройства, обеспечивающие контакт паров со стекающей вниз флегмой. Контакт фаз должен происходить на возможно большей поверхности.

Отдельные варианты решения этой задачи и их применимость для различных целей детально рассмотрены на стр. 236. Для оценки эффективности насадки чаще всего определяют число теоретических тарелок колонки (ТТ), причем обычно указывают высоту, эквивалентную теоретической тарелке (ВЭТТ).

5.3. Определение числа теоретических тарелок колонки

Понятие *теоретической тарелки* вытекает из представлений о процессе, происходящем на тарельчатой колонке (см. схему на рис. 232). Пары кипящей бинарной смеси проходят через слой жидкости на отдельных

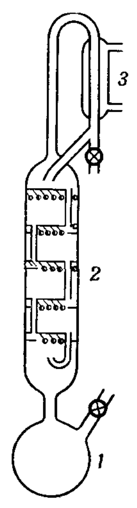


Рис. 232. Схема тарельчатой колонки.

1 — перегонная колба; 2 — колонка; 3 — головка колонки.

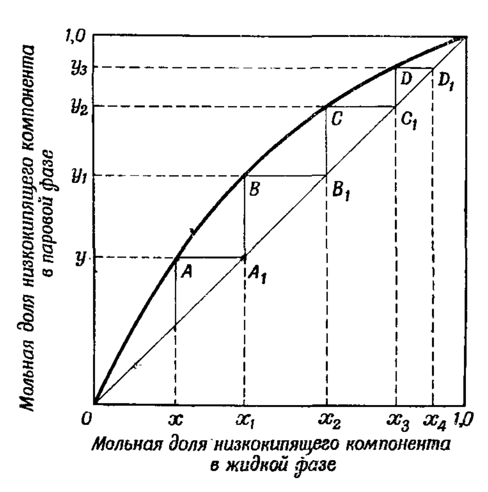


Рис. 233. Состав флегмы на тарелках идеальной колонки.

тарелках и через верхнюю часть колонки поступают в холодильник. Если колонка работает с полным орошением, то весь конденсат в виде флегмы стекает с тарелки на тарелку через сливные трубки. При этом на каждой тарелке идет процесс установления равновесия между фазами. Паровая фаза обогащается низкокипящим компонентом, а в перегонную колбу стекает флегма, постепенно обогащающаяся высококипящим веществом.

В идеальной колонке на каждой тарелке должно устанавливаться равновесие между жидкостью и паровой фазой. В этом случае, применяя для оценки работы колонки графический метод, можно охарактеризовать процессы, протекающие на отдельных тарелках, при помощи кривых равновесных состояний жидкость — пар рассматриваемой бинарной смеси (см. рис. 233). Пусть смесь в перегонной колбе имеет состав x, а пар, поступающий на первую тарелку,— состав y. Если колонка работает идеально, то тот же состав y должна иметь и флегма, стекающая с первой тарелки

в перегонную колбу. Состав пара, поступающего с первой тарелки на вторую, можно определить по диаграмме. Значение x_1, равное по величине y, находят, проведя прямую, параллельную оси абсцисс через точку y до пересечения с диагональю в точке A_1, и опустив из точки A_1 перпендикуляр на ось абсцисс. Точно также для точки x_1 на равновесной кривой находят соответствующую ординату y_1. Тем самым определяют и состав флегмы, стекающей со второй тарелки на первую. Аналогично можно найти и состав пара, поступающего на третью тарелку. Как видно из диаграммы, нет необходимости находить вспомогательные точки x_1, x_2, y_1, y_2 и т. д.; достаточно определить точки A, A_1, B, B_1 и т. д., построив ступеньки между кривой и диагональю, причем каждая такая ступенька (например AA_1B) характеризует степень обогащения паров низкокипящим компонентом на одной тарелке. Работа всей колонки описывается найденной ломаной линией. Тарелка, на которой существует такое же различие в составе фаз, как при равновесном состоянии между жидкой смесью и ее парами, называется теоретической тарелкой (ТТ). В действительности на любой реальной тарелке никогда нельзя достигнуть эффекта, равного теоретической тарелке. Поэтому колонки тарельчатого типа оценивают чаще всего эффективностью тарелки, выраженной в процентах. Например, на лабораторных колонках Брууна (см. стр. 248), имеющих 100 реальных тарелок, можно добиться максимальной эффективности, соответствующей 85 ТТ. Эффективность одной тарелки в этом случае составляет 85%.

В ректификационных колонках, построенных по другим конструктивным принципам (нетарелочные колонки), состав флегмы изменяется постепенно от основания колонки к ее головке. Представление о теоретических тарелках к таким колонкам, собственно говоря, неприменимо. Тем не менее понятием число теоретических тарелок пользуются для определения эффективности ректификационных колонн всех типов. Колонка с насадкой, позволяющая осуществить разделение, соответствующее, например, двадцати отдельным ступенькам в приведенной выше диаграмме, т. е. двадцати идеальным перегонкам, эквивалентна 20 ТТ. Высоту участка колонки, эффективность которого эквивалентна одной идеальной перегонке, определяют отношением высоты общей эффективной части колонки (H в сантиметрах) к числу найденных теоретических тарелок (N):

$$\text{ВЭТТ} = \frac{H}{N}\,. \tag{4}$$

Найденная числовая величина (в сантиметрах) называется ВЭТТ (*высота, эквивалентная теоретической тарелке*). Эффективность колонки чаще всего выражают этой величиной. Чем меньше значение ВЭТТ, тем эффективнее рассматриваемая колонка.

Определение числа теоретических тарелок при частичном орошении колонки, когда часть конденсирующихся паров отбирают в виде дистиллата, более сложно [8, 13, 19]. В процессе перегонки, разумеется, всегда отбирают определенную часть конденсата, поэтому эффективность колонки несколько ниже той, которую находят определением числа тарелок для случая полного орошения. Тем не менее при сопоставлении устройств для перегонки, как правило, пользуются данными, найденными при полном орошении. Эти данные сравнительно нетрудно определить, и они хорошо воспроизводимы.

Для *определения числа теоретических тарелок* пользуются калибровочными бинарными смесями. Калибровочную смесь следует выбирать так, чтобы ее разделение на данной колонке было удовлетворительным.

Должна быть хорошо известна кривая равновесных состояний жидкой и паровой фаз, а оба компонента должны быть доступны в абсолютно чистом виде. Анализ их смесей должен осуществляться достаточно просто (например, измерением показателя преломления или плотности). Перечень

Таблица 16

Калибровочные бинарные смеси для определения числа теоретических тарелок (ТТ)

Смесь		Т. кип., °С		Число ТТ
А	Б	А	Б	
Тетрахлорметан	Бензол	76,75	80,2	0—25 [a]
Метилциклогексан	Толуол	100,85	110,6	0—30
Бензол	*н*-Гептан	80,2	98,4	5—35
Бензол	Дихлорэтан	80,2	83,7	10—70
н-Гептан	Метилциклогексан	98,4	100,85	10—90
2,2,4-Триметилпентан	Метилциклогексан	99,3	100,85	50—150
н-Гептан	2,2,4-Триметилпентан	98,4	99,3	50—200

[a] При использовании этой смеси отбираемый дистиллат должен содержать не более 80 мол.% тетрахлорметана, в противном случае измерение становится неточным (содержание тетрахлорметана в азеотропной смеси составляет 91,8 мол.%).

наиболее употребимых калибровочных смесей приведен в табл. 16, где для каждой смеси указано оптимальное количество теоретических тарелок, для определения которого предназначена данная смесь.

Таблица 17

Данные для калибровочной смеси бензол—тетрахлорметан

Мольная доля тетрахлорметана		n_D^{25}	Мольная доля тетрахлорметана		n_D^{25}
пар	жидкость		пар	жидкость	
0,000	0,000	1,49794	0,812	0,800	1,46555
0,122	0,100	1,49392	0,831	0,820	
0,233	0,200	1,48997	0,850	0,840	
0,337	0,300	1,48589	0,869	0,860	
0,437	0,400	1,48178	0,888	0,880	
0,534	0,500	1,47772	0,907	0,900	1,46142
0,628	0,600	1,47369	0,918	0,918	
0,720	0,700	1,46963	1,000	1,000	1,45732

В табл. 17 и 18 приведены данные о составе паровой и жидкой фазы, показателях преломления и плотности двух наиболее употребимых смесей: тетрахлорметан — бензол и *н*-гептан — метилциклогексан. На основании этих данных можно построить соответствующие кривые равновесных состояний и одновременно графически изобразить зависимость показателя преломления или плотности от молярного соотношения, как показано

Таблица 18

Данные для калибровочной смеси *н*-гептан—метилциклогексан

Мольная доля *н*-гептана		n_D^{20}	d_4^{20}	Т. кип., °С (*760 мм рт. ст.*)
пар	жидкость			
0,0000	0,0000	1,4232	0,7693	100,80
0,0350	0,0310			
0,0620	0,0580			
	0,0787	1,4200	0,7613	100,55
0,1030	0,0950			
0,1430	0,1330			
	0,1638	1,4165	0,7535	100,35
0,1920	0,1800			
0,2290	0,2160			
	0,2486	1,4135	0,7454	100,15
0,2890	0,2715			
0,3330	0,3170			
	0,3170			
	0,3372	1,4100	0,7377	
0,3810	0,3630			
0,4200	0,4010			
	0,4126	1,4075	0.7312	99,70
0,4750	0,4560			
0,5210	0,5010			
	0,5186	1,4036	0,7218	99,20
0,5780	0,5590			
0,6190	0,5990			
	0,6056	1,4004	0,7145	99,00
0,6660	0,6470			
0,7280	0,7090	1,3970	0,7069	98,84
0,7710	0,7560			
	0,7942	1,3942	0,6992	98,60
0,8100	0,7960			
0,8535	0,8430			
0,8900	0,8790			
0,9130	0,9060			
0,9400	0,9310			
	0,9338	1,3899	0,6884	98,50
0,9625	0,9540			
0,9860	0,9800			
1,0000	1,0000	1,3878	0,6839	98,40

на рис. 234. Для проведения графического расчета с достаточной точностью такие диаграммы удобно чертить на листе миллиметровой бумаги размером 40 × 40 *см*. Подробные сведения о других смесях, перечисленных в табл. 16, содержатся в книгах Розенгарта [13] и Вайсбергера [19].

Для калибровки колонок, работающих под пониженным давлением, был предложен ряд специальных смесей, например смеси *н*-декан — *транс-*

декалин, *н*-гексадекан — *н*-гептилбензоат [179], 1- и 2-метилнафталинов [64]; *о*-дихлорбензола и *о*-диэтилбензола [29].

При определении разделительной способности колонки нет необходимости знать точную концентрацию калибровочной смеси. Нужно только, чтобы доля низкокипящего компонента была значительно меньше (например, 10—20%), чем концентрация высококипящего компонента. В процессе

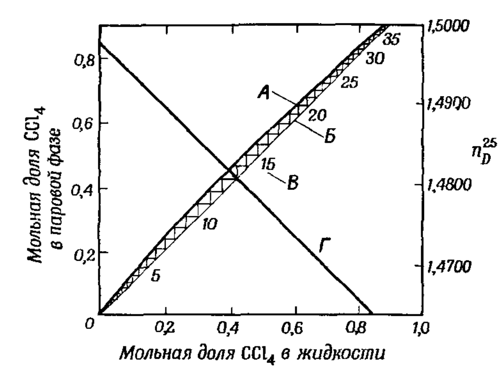


Рис. 234. Диаграмма равновесных состояний жидкой и паровой фазы смеси тетрахлорметан—бензол для графического определения числа теоретических тарелок колонки.

Рис. 235. Устройство для отбора проб из перегонной колбы.

перегонки дистиллат обогащается низкокипящим веществом, поэтому жидкость в перегонной колбе и дистиллат имеют состав, позволяющий использовать наиболее удобный для графического расчета участок кривой равновесных состояний, где расстояние между кривой и диагональю максимальное. Точность измерений в начале или конце кривой, где она приближается к диагонали, гораздо меньше.

При калибровке колонки после установления равновесия отбирают пробу конденсата, имеющего состав паров, выходящих из колонки, и одновременно пробу жидкости из перегонной колбы. Пробу из перегонной колбы отбирают при помощи специального устройства, изображенного на рис. 235.

Калибруемая колонка должна быть совершенно чистой и сухой (о чистке и сушке колонок см. стр. 254). Калибровочную смесь доводят до кипения. Колонка работает с полным орошением, как это описано в разделе «Проведение перегонки» (см. стр. 215). Колонке дают несколько раз захлебнуться, чтобы насадка оказалась полностью смоченной и измеренные величины действительно отвечали максимальному количеству теоретических тарелок калибруемой колонки. О достижении равновесного состояния в колонке при данной пропускной способности судят по значениям показателя преломления проб, время от времени отбираемых из головки колонки. По достижении равновесия отбирают одновременно образец дистиллата и пробу жидкости из перегонной колбы. При этом необходимо избежать загрязнения или частичного улетучивания обеих проб. Перед отбором пробы из перегонной колбы капилляр, опущенный в колбу, следует осторожно промыть ее содержимым. Конденсат, отобранный из головки колонки, не должен содержать следов воды.

Точно измеряют показатели преломления или плотность отобранных образцов при определенной температуре и по таблице или по графику

Таблица 19

Зависимость между показателем преломления смеси бензола с четыреххлористым углеродом и числом теоретических тарелок

n_D^{25}	Номер опыта									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Число тарелок									
1,4610	—	—	—	—	—	37,7	37,4	37,1	36,6	36,6
20	36,3	36,1	35,8	35,6	35,4	35,2	35,0	34,8	34,5	34,3
30	34,0	33,8	33,6	33,3	33,1	32,8	32,6	32,4	32,1	31,9
40	31,7	31,5	31,3	31,1	30,9	30,6	30,4	30,2	29,9	29,7
50	29,5	29,3	29,1	28,9	28,7	28,9	28,3	28,1	27,9	27,7
60	27,5	27,3	27,1	27,0	26,8	26,6	26,5	26,3	26,2	26,1
70	25,9	25,7	25,5	25,4	25,2	25,0	24,9	24,6	24,6	24,5
80	24,3	24,2	24,0	23,9	23,8	23,7	23,5	23,4	23,3	23,2
90	23,1	23,0	22,9	22,7	22,6	22,5	22,4	22,3	22,2	22,0
1,4700	21,9	21,8	21,7	21,6	21,5	21,4	21,3	21,2	21,0	20,9
10	20,8	20,7	20,6	20,5	20,4	20,3	20,2	20,1	20,0	19,9
20	19,8	19,8	19,7	19,7	19,6	19,5	19,4	19,3	19,2	19,1
30	19,0	18,9	18,8	18,8	18,7	18,6	18,5	18,4	18,3	18,2
40	18,1	18,0	17,9	17,8	17,7	17,7	17,6	17,5	17,4	17,3
50	17,3	17,2	17,1	17,0	16,9	16,9	16,8	16,7	16,7	16,6
60	16,5	16,5	16,4	16,3	16,2	16,2	16,1	16,0	15,9	15,9
70	15,8	15,8	15,7	15,6	15,5	15,5	15,4	15,3	15,2	15,1
80	15,1	15,0	14,9	14,9	14,8	14,7	14,6	14,5	14,5	14,4
90	14,4	14,3	14,2	14,1	14,1	14,0	13,9	13,8	13,8	13,7
1,4800	13,7	13,6	13,6	13,5	13,4	13,4	13,3	13,2	13,1	13,1
10	13,0	12,9	12,9	12,8	12,8	12,7	12,7	12,6	12,5	12,4
20	12,4	12,3	12,2	12,2	12,1	12,0	12,0	11,9	11,9	11,8
30	11,7	11,7	11,6	11,6	11,5	11,4	11,4	11,3	11,2	11,1
40	11,0	11,0	10,9	10,9	10,8	10,8	10,7	10,6	10,6	10,5
50	10,4	10,3	10,3	10,2	10,1	10,0	10,0	9,9	9,9	9,8
60	9,8	9,7	9,6	9,5	9,5	9,4	9,3	9,3	9,2	9,1
70	9,1	9,0	8,9	8,9	8,8	8,8	8,6	8,5	8,5	8,5
80	8,4	8,3	8,2	8,1	8,1	8,0	8,0	7,9	7,8	7,8
90	7,7	7,7	7,6	7,5	7,4	7,3	7,2	7,1	7,1	7,0
1,4900	6,9	6,9	6,8	6,8	6,7	6,6	6,5	6,4	6,3	6,2
10	6,1	6,1	6,0	5,9	5,8	5,7	5,6	5,5	5,4	5,2
20	5,2	5,1	5,0	4,9	4,8	4,7	4,6	4,5	4,4	4,3
30	4,2	4,1	4,0	3,9	3,8	3,7	3,6	3,5	3,3	3,2
40	3,1	2,9	2,8	2,7	2,5	2,4	2,3	2,2	2,0	1,9
50	1,9	1,6	1,4	1,2	1,0	0,9	0,7	0,5	0,3	0,2

находят их состав. Из полученных данных графическим расчетом или при помощи таблиц можно определить число теоретических тарелок колонки.

Графический расчет проводят, как указано на стр. 219. На диаграмму наносят ряд ступенек между кривой равновесных состояний жидкости с паром калибровочной смеси и диагональю, причем за исходную точку выбирают, например, состав жидкости в колбе. Сначала опускают перпен-

дикуляр из точки x до пересечения с диагональю в точке A (см. рис. 233), затем проводят горизонтальную линию $\overline{AA_1}$ и т. д. до тех пор, пока на кривой равновесных состояний не получат концентрации низкокипящего компонента в дистиллате. Если найденная опытным путем точка приходится между двумя ступеньками, то за последнюю ступень принимают предыдущую. Число найденных таким способом ступеней, уменьшенное на единицу (тем самым исключают процесс испарения и конденсации между колбой и колонкой), дает число теоретических тарелок калибруемой колонки.

Для алгебраического расчета числа ТТ в литературе приведен ряд уравнений (см., например, Оболенцев и Фрост [124]). Очень часто пользуются уравнением Фенске [56]:

$$\frac{x_A}{y_A} = \alpha^{n-1} \cdot \frac{x_B}{y_B}, \tag{5}$$

где x_A — мольная доля летучего компонента в головке колонны; x_B — мольная доля того же компонента в перегонной колбе; α — относительная летучесть (соотношение упругостей паров при температуре кипения); n — количество теоретических тарелок.

Из других методов определения числа теоретических тарелок особенно удобен метод расчета при помощи таблиц. В табл. 19 приведены данные для определения числа ТТ при использовании в качестве калибровочной смеси четыреххлористого углерода и бензола. Для пользования этой таблицей достаточно знать показатели преломления образца, взятого из перегонной колбы, и образца дистиллата. Разница между найденными значениями непосредственно дает число теоретических тарелок калибруемой колонки. В таблице приведены числовые значения количества тарелок с точностью до десятых долей тарелки. Точность определения никогда не превышает 0,5—1,0 тарелки. Поэтому полученное число округляют до целого.

5.4. Флегмовое число

Непременным условием высокой эффективности колонны является хороший контакт паров со стекающей вниз по колонке частью конденсата, называемой *флегмой*. Поэтому очень важным фактором, сказывающимся на эффективности разделения, является так называемое *флегмовое число*. Флегмовым числом называют отношение количества флегмы (в молях) к количеству дистиллата (в молях), отобранного за единицу времени. Максимальная эффективность колонки достигается при полном орошении, когда весь конденсат возвращается в колонку. Для данной колонки при полном орошении и данной скорости перегонки можно вычислить максимально достижимое количество теоретических тарелок. Конечно, полное орошение имеет практическое значение только при калибровке колонки и при установлении равновесия. В процессе ректификации колонка должна работать с возможно меньшим флегмовым числом, чтобы вся операция занимала меньше времени. Согласно Розу [144], флегмовое число следует выбирать равным числу теоретических тарелок колонки. Нецелесообразно работать с флегмовым числом, меньшим $^2/_3$ или большим $^3/_2$ числа тарелок колонки. Конечно, большое значение имеет относительная летучесть компонентов перегоняемой смеси, так как при большей летучести можно выбрать относительно меньшее флегмовое число. Некоторые авторы рекомендуют также менять флегмовое число в зависимости от того, отгоняется ли основная или промежуточная фракция. Во время отгонки промежуточной фракции сле-

дует работать с бо́льшим флегмовым числом, а после стабилизации температуры отгоняемой жидкости (т. е. когда начинает перегоняться основная фракция) орошение колонны уменьшают для сокращения времени перегонки. Такое регулирование орошения в процессе работы целесообразно лишь в тех случаях, когда уменьшение флегмового числа не влечет за собой заметного снижения разделительной способности колонки.

При непрерывном отборе дистиллата флегмовое число удобнее всего регулировать по числу капель в *калиброванных капельницах*, размещенных в головке колонки. Для получения точных результатов число капель флегмовой жидкости и количество капель дистиллата следует измерять в течение достаточного промежутка времени. Флегмовое число можно устанавливать также следующим образом: за короткий, точно измеренный промежуток времени отбирают весь конденсат и определяют его количество. Затем количество отбираемого дистиллата регулируют так, чтобы оно находилось в соответствии с требуемым флегмовым числом. У головок ректификационных колонн, управляемых реле времени *, флегмовое число изменяют по задаваемой программе.

5.5. Пропускная способность колонки

Постоянной характеристикой колонки, определяющей продолжительность процесса перегонки, является ее пропускная способность. Пропускная способность, как правило, выражается количеством жидкости, соответствующей количеству пара, проходящего через колонку за единицу времени. Измерения проводят либо в головке, либо в нижней части колонки. Скорость образования паров можно изменять, меняя интенсивность кипения в перегонной колбе. Верхний предел скорости образования паров определяется точкой захлебывания колонки. Для обеспечения максимальной скорости перегонки колонка должна обладать максимальной пропускной способностью.

Всегда необходимо обращать внимание на то, как изменяется эффективность колонки при возрастании скорости прохождения паров перегоняемой жидкости, т. е. при увеличении пропускной способности. У большинства типов колонок повышение скорости паров вызывает снижение эффективности. Колонки, у которых ВЭТТ практически не меняется в широком интервале скорости паров, предпочтительны, так как их легче регулировать и они обладают постоянной разделительной способностью.

5.6. Задержка колонки

Рабочая или *динамическая задержка* определяется количеством жидкости и пара, содержащимся в колонке в процессе работы. *Статическая задержка* представляет собой количество жидкости, остающееся в колонке после окончания перегонки.

Величина рабочей задержки колонки оказывает решающее влияние на ее разделительную способность, так как она определяет величину промежуточных фракций при перегонке и чистоту основных фракций. Небольшая рабочая задержка особенно необходима при разгонке смеси, содержащей компоненты, присутствующие в незначительных количествах. В отделении компонента, присутствующего в количестве меньшем, чем величина задержки колонки, от перегоняемой смеси практически участвует

* Описание его конструкции см., например, [22, 163].

только часть колонки, т. е. не все число ТТ. При этом можно наблюдать парадоксальное явление: улучшение конструкции колонки, т. е. увеличение числа ТТ, может привести к ухудшению ее фактической эффективности, если одновременно значительно повышается рабочая задержка колонки [145].

Вместе с тем рабочая задержка колонки является критерием при выборе минимального количества смеси, которое еще можно перегнать на данной колонке. В случае аналитической перегонки объем компонента, присутствующего в наименьшем количестве, должен быть по крайней мере в 5 раз больше рабочей задержки [1]. В случае обычной перегонки объем перегоняемого образца должен превышать рабочую задержку минимум в 10 раз [6].

Величина рабочей задержки изменяется в зависимости от количества жидкости и паров, проходящих через колонку. Рабочая задержка всегда увеличивается с возрастанием скорости прохождения паров. Конечно, на величину рабочей задержки влияют и другие факторы, особенно вязкость перегоняемой жидкости и т. д. Рабочую задержку можно определять несколькими способами.

1. Наиболее распространенный в настоящее время способ разработал Фенске [65]. В перегонную колбу помещают смесь легко летучего и нелетучего компонентов. Вещества выбирают с таким расчетом, чтобы их соотношение можно было легко определить (например, соотношение бензола и стеариновой кислоты определяют титрованием). Содержание нелетучего компонента в перегонной колбе определяют сначала до перегонки, а затем после пуска колонки при полном орошении. При помощи измеренных величин рабочую задержку можно вычислить по формуле

$$Z = N\left(1 - \frac{c_1}{c_2}\right), \quad (6)$$

де Z — рабочая задержка колонки; N — объем образца; c_1 — концентрация нелетучего компонента в исходном образце; c_2 — концентрация того же вещества в колбе при перегонке.

2. Олдершоу [125] предложил специальную насадку, помещаемую между колонкой и перегонной колбой (рис. 236). Повернув кран и одновременно выключив обогрев, можно измерить рабочую задержку колонки. Статическую задержку определяют по разнице в весе колонки до и после перегонки. Жидкость, задержанную колонкой, можно также отогнать при осторожном нагревании рубашки колонки.

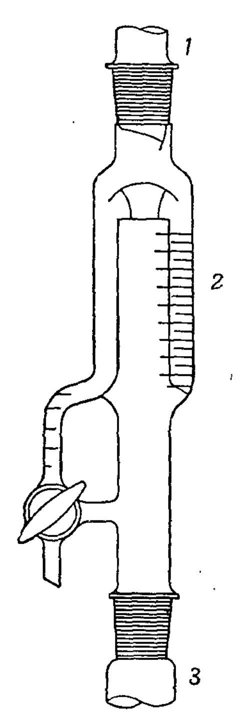


Рис. 236. Насадка Олдершоу [125] для определения задержки колонки.
1 — колонка; 2 — калибровка от краиа; 3 — колба.

3. Уиллингем и сотрудники [173] определяли рабочую задержку вращающейся колонки следующим образом. В колонку равномерно подавали жидкость из бюретки и одновременно измеряли объем жидкости, вытекающей из колонки. Разность объемов соответствует рабочей задержке колонки. Этот способ одновременно позволяет определить зависимость рабочей задержки от количества жидкости, проходящей через колонку.

Рабочая задержка является параметром, характеризующим качество работы колонки наравне с числом теоретических тарелок и с производи-

гельностью. Поэтому для характеристики работы колонок часто пользуются так называемым *фактором производительности* A [33, 133, 173], представляющим собой зависимость между эффективностью колонки, ее пропускной способностью и задержкой. Фактор A равен числу ТТ, через которые перегоняемое вещество проходит за единицу времени:

$$A = \frac{\text{Пропускная способность}}{\text{Задержка на одну теоретическую тарелку}} . \qquad (7)$$

Пропускную способность выражают в кубических сантиметрах жидкости, проходящих за 1 час, а задержку — числом кубических сантиметров жидкости, приходящейся на одну теоретическую тарелку. Чем больше числовое значение фактора A, тем выше разделительная способность колонки.

5.7. Перепад давления

Перепад давления в колонке обусловлен сопротивлением насадки потоку паров. Флегмовая жидкость также оказывает сопротивление парам; это сопротивление увеличивается с увеличением пропускной способности колонки. Таким образом, давление в перегонной колбе всегда бывает несколько выше, чем давление в головке ректификационной колонны. Вследствие этого по мере прохождения через колонку изменяется объем паров и их скорость. Как показывает практика, такие изменения отрицательно сказываются на качестве перегонки. По этой причине всегда предпочитают колонки с возможно меньшим перепадом давления. Особенно сильно отрицательное влияние перепада давления сказывается при перегонке в вакууме, так как колонки со значительным перепадом давления при этом легко захлебываются. Перепад давления сопровождается перепадом температур, поэтому при перегонке на колонке с большим перепадом давления перегонную колбу приходится сильно перегревать.

Перепад давления измеряют, присоединяя манометр с открытым коленом к перегонной колбе. В случае перегонки при нормальном давлении (т. е. когда давление в головке колонки практически равно атмосферному) манометр непосредственно показывает перепад давления. Для измерения перепада давления при перегонке в вакууме второе колено манометра присоединяют к головке колонки или к сборнику фракций. Как правило, перепад давления выражают в пересчете на одну теоретическую тарелку.

5.8. Скорость установления равновесия при перегонке

Скорость установления равновесия в колонке зависит от ее конструкции. В длинных и узких колонках, а также в колонках с большой задержкой равновесие устанавливается медленно. Чем меньше теплоемкость колонки, тем меньше времени требуется для достижения равновесия. В этом одно из преимуществ стеклянных колонок по сравнению с массивными металлическими колонками.

С понижением теплоемкости колонки уменьшается и вероятность захлебывания и других осложнений, которые возникают при отгонке высококипящих компонентов. Захлебывания колонки в некоторой степени удается избежать при применении регулируемого подогрева рубашки колонки, посредством которого удается изменять температурный режим ее работы.

За установлением равновесия в колонке удобнее всего следить по показанию термометра. В момент заполнения колонки парами термометр показывает некоторую температуру, которая со временем понижается до определенного уровня. Достижение этого уровня означает установление равновесия, т. е. наступление максимального для данной колонки обогащения паров наиболее летучим компонентом. Более точным критерием служит измерение какой-нибудь физической константы, чаще всего показателя преломления. Время, необходимое для достижения состояния равновесия у высокоэффективных колонок (свыше 100 ТТ), составляет 24—36 *час*. У менее эффективных колонок равновесие устанавливается гораздо быстрее. Например, у тарельчатых колонок с 40 тарелками равновесие наступает менее чем через 1 *час*.

У вращающихся колонок с интенсивным турбулентным движением паров, значительно улучшающим контакт между жидкостью и паром, равновесие может быть достигнуто через несколько минут [93].

5.9. Оборудование ректификационной колонки

К оборудованию ректификационной колонки относятся перегонная колба, сама колонка с тепловой изоляцией, головка колонки, сборник фракций, термометр или термопара для измерения температуры отгоняемых паров и нагреватель перегонной колбы. Для обеспечения бесперебойной работы ректификационной колонки служат многочисленные вспомогательные устройства (например, устройство для автоматического регулирования нагрева колбы).

5.10. Перегонные колбы

В качестве перегонной колбы обычно используют круглодонные колбы, реже — колбы цилиндрической формы. Описаны также перегонные колбы различной формы [77, 173], основное достоинство которых состоит в сравнительно большой поверхности, обеспечивающей быстрое нагревание содержимого. При длительных, особенно аналитических перегонках для уменьшения потерь целесообразно, чтобы перегонная колба и колонка представляли одно целое (не рекомендуется соединять перегонную колбу с колонкой при помощи резиновой или корковой пробки). Перегонная колба должна иметь боковое отверстие для термометра или боковое горло (рис. 237), через которое можно ввести в колбу кипятильники или капилляр, замерить давление при перегонке (для определения перепада давления колонки) или отобрать образец для определения числа ТТ колонки.

Для нагревания перегонной колбы обычно используют электрический ток. Основное преимущество электрических нагревателей состоит в простоте регулирования и автоматизации. Перегонную колбу можно нагревать изнутри или снаружи, возможен также одновременный обогрев обоими способами.

Для наружного обогрева существует очень много различных устройств. Часто используют *эластичные нагревательные рубашки* из стеклоткани [72], которые одновременно служат теплоизоляцией. Широко распространено нагревание на воздушной бане, которой следует отдать предпочтение перед масляной баней из-за ее малой тепловой инерции.

Размещение нагревателя внутри колбы имеет то преимущество, что при этом моментально воспринимается изменение интенсивности нагрева. Недостатком неизолированных *погружных нагревателей* является опас-

ность обугливания перегоняемого вещества, особенно при интенсивном нагревании в конце процесса или при большой скорости перегонки. Нагреватели погружного типа можно использовать для перегонки термостойких веществ, например углеводородов. Наиболее простой вариант такого нагревателя изображен на рис. 237, *а* [125]. Конструкция *погружных нагревателей с закрытой нагревательной спиралью* более сложна [78]. В процессе перегонки необходимо следить за тем, чтобы вся рабочая поверхность нагревателя была покрыта жидкостью.

Применение комбинированного внешнего и наружного обогрева перегонной колбы устраняет некоторые недостатки, присущие каждому из этих способов в отдельности. Например, в качестве основного источника

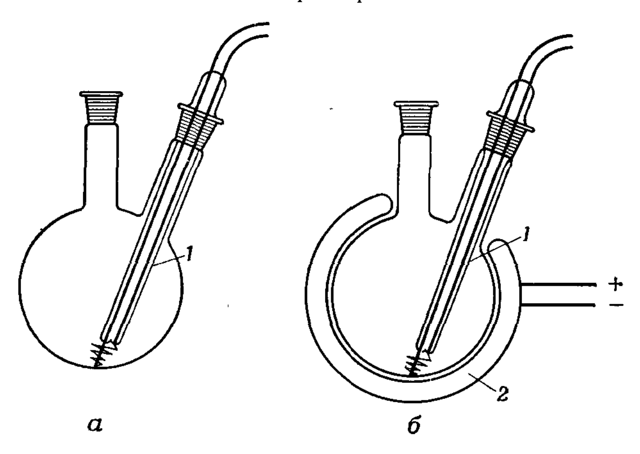


Рис. 237. Перегонная колба с погружным кипятильником (*1*) и перегонная колба с погружным кипятильником (*1*) в сочетании с эластичной нагревательной рубашкой (*2*).

тепла можно использовать наружный **нагреватель, а** маломощным нагревателем погружного типа осуществлять тонкую регулировку интенсивности кипения (см. рис. 237, *б*). Такая система нагревания позволяет избежать толчков при кипении. Погружной нагреватель обматывают стеклянным волокном [79], которое выполняет функцию так называемых кипятильников.

Для предупреждения взрывного кипения очень удобно использовать кусочки битого стекла, приплавленные к дну перегонной колбы. Они обеспечивают равномерное кипение и в вакууме, причем действуют не хуже обычных капилляров. Пользоваться капиллярами при ректификации не рекомендуется, так как это приводит к излишнему увеличению количества паров и газов, проходящих через колонку.

Равномерное кипение — одно из условий эффективной работы колонки, причем оптимальная интенсивность кипения меняется в зависимости от типа колонки. Поэтому нагрев при помощи электрического нагревателя должен хорошо регулироваться в широких пределах температуры. В случае малоэффективных колонок регулирование температуры можно осуществлять от руки при помощи реостата или лабораторного автотрансформатора. Высокоэффективные колонки требуют для достижения максимального разделения более точной автоматической регулировки. Для автоматического регулирования можно использовать, например, изменение давления

в перегонной колбе, обусловленное увеличением или уменьшением интенсивности кипения. Устройства, регулирующие обогрев с изменением давления, описаны в работах [35, 79]. Подвод тепла можно также осуществлять таким образом, чтобы на протяжении всего процесса происходило оптимальное испарение перегоняемой смеси. Такой способ регулирования требует точного измерения количества потребляемого электрического тока, причем напряжение должно быть стабилизировано. Перегонная колба должна иметь очень хорошую теплоизоляцию. Подбильняк рекомендует колбы со шлифами, снабженные эвакуированной посеребренной рубашкой [133].

В качестве источника тепла часто применяют инфракрасные лампы.

5.11. Головка колонки

В *головке колонки* происходит конденсация паров, прошедших через ректификационную колонку, и разделение конденсата на флегмовую жидкость и дистиллат. В некоторых колонках в головке задерживается только часть паров, конденсат которых идет на орошение колонки. Остальная часть паров конденсируется уже в холодильнике и отбирается в виде фракций. Такие головки называются головками *частичной конденсации* или *дефлегматорами*. В головках *полной конденсации* конденсируются все пары, а конденсат специальным устройством разделяется на флегмовую жидкость и дистиллат.

Первый тип головки удобен в том отношении, что позволяет сразу удалить из колонки наиболее летучие компоненты смеси. Кроме того, такие головки имеют очень незначительную задержку и повышают разделительную способность колонки, так как разделение осуществляется и в самом дефлегматоре. Однако головки частичной конденсации имеют многочисленные недостатки, вследствие чего их применение в лаборатории ограничивается главным образом перегонкой сжиженных газов. Точное регулирование флегмового числа при частичной конденсации затруднительно и требует точного соблюдения определенной температуры охлаждающей воды (например, при помощи термостата) и поддержания постоянного уровня воды в холодильнике. Кроме того, при использовании головки частичной конденсации трудно добиться полного орошения, необходимого для предварительного захлебывания колонки (см. стр. 252). В случае применения головки полной конденсации избыток охлаждающей воды, как правило, не мешает, и флегмовое число очень легко поддерживать постоянным. Подавляющее большинство ректификационных колонн, описанных в литературе, имеет головки полной конденсации различных конструкций.

Головки полной конденсации снабжены трубкой для термометра или термопары, обратным холодильником и устройством для распределения конденсата. Желательно, чтобы задержка головки была минимальной, так как задержка снижает разделительную способность колонны.

Для правильного измерения температуры *трубка для термометра* должна быть сконструирована так, чтобы шарик термометра или спай термопары полностью находился в струе паров, выходящих из колонки, и не касался флегмы.

Для конденсации паров чаще всего применяют шариковый холодильник или холодильник Либиха. Довольно часто используются также холодильники типа *«охлаждающий палец»* (см., например, рис. 238). Эффективность холодильника должна быть достаточной для охлаждения всех паров,

прошедших через колонку, даже когда она захлебывается. Наиболее простым распределительным устройством, позволяющим точно и равномерно разделять конденсат в требуемом соотношении на дистиллат и флегму, является обычный кран. Основным недостатком кранов является необходимость смазывания. Смазка, даже нерастворимая в дистиллате, со временем вымывается (см. стр. 44). Кроме того, при помощи крана очень трудно добиться тонкого регулирования, которое необходимо для тщательной разгонки. Наконец, кран при работе под вакуумом легко подтекает.

На рис. 238 изображен простейший вариант головки такого типа. Два аналогичных типа головок полной конденсации с кранами, пригодными для перегонки больших количеств вещества, изображены на рис. 239. На рис. 239, *а* представлена модифицированная головка Уитмора и Люкса [175]; головка конструкции Героута изображена на рис. 239, *б* (диаметры сливных трубок должны быть одинаковы). Для этого их

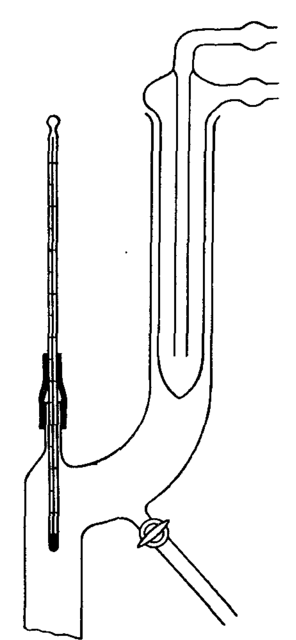


Рис. 238. Головка колонки Уитмора и Люкса [175].

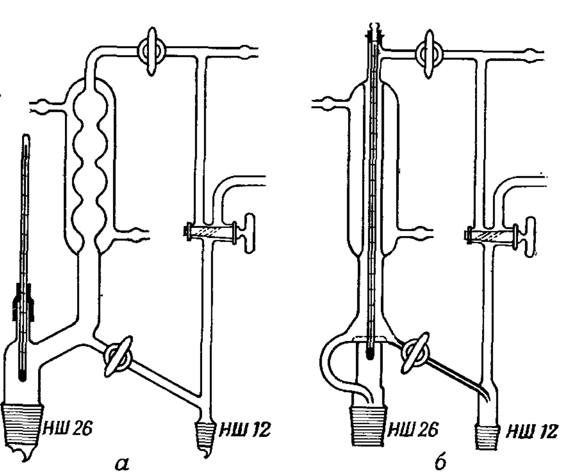


Рис. 239. Два типа головок с краном для отбора дистиллата.

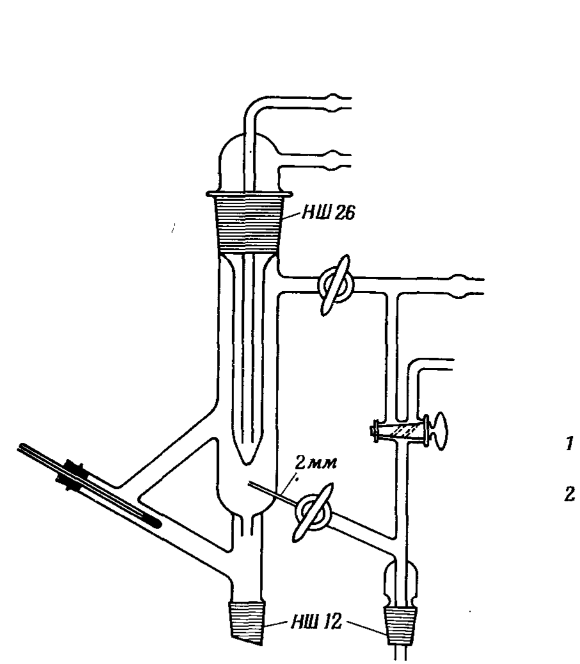
следует изготовлять из одной и той же трубки, а концы сточить перпендикулярно оси. На рис. 240 изображено устройство, пригодное для перегонки небольших количеств жидкости [20]. Конструкции головок, приведенные на рис. 239, *а* и *б* и 240, пригодны и для работы в вакууме.

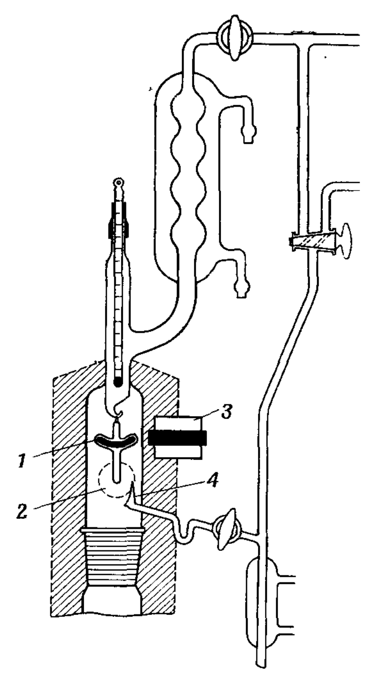
Для более тонкого регулирования флегмового числа предложены конструкции с пришлифованным клапаном, который перемещается при помощи микрометрического винта [110, 172]. Комбинированное регулирование краном и клапаном дает возможность непрерывно отбирать дистиллат. Недавно было показано [126], что периодический отбор дистиллата, при котором через определенный промежуток времени все количество конденсата стекает в колонку, а через последующий соответствующий отрезок времени весь конденсат в качестве дистиллата поступает в приемник, не снижает эффективности процесса перегонки, а, напротив, является более предпочтительным, чем непрерывный отбор. Поэтому для точных перегонок применяют головки, у которых периодический отбор дистиллата осуще-

ствляется при помощи вентиля, регулируемого автоматическим устройством (реле времени). Головка такого типа изображена на рис. 241.

Благодаря своей простоте и надежности, способ отбора фракций, регулируемый магнитным реле времени, получает в настоящее время все более широкое распространение.

Для измерения температуры кипения, как правило, применяют термометр, который помещают в специальную трубку, впаянную в головку





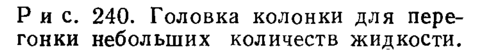

Рис. 240. Головка колонки для перегонки небольших количеств жидкости.

Рис. 241. Головка колонки с магнитным клапаном.

1—якорь из мягкого железа; 2—окошко в термоизоляции; 3—электромагнит; 4 — воронкообразный выступ.

колонки. Для получения точных данных о температуре кипения необходимо, чтобы весь капилляр термометра омывался парами перегоняемой жидкости. Поэтому рекомендуется использовать короткие термометры с ограниченным диапазоном шкалы. Цена одного деления шкалы должна составлять не более 0,5°. Термометр, прокалиброванный на определенную глубину погружения, дает уже менее точные показания. Контроль температуры кипения осуществляют также при помощи термопар или термометров сопротивления. Эти приборы используют главным образом для автоматической записи температуры.

5.12. Термоизоляция колонки

С точки зрения современной теории перегонки фракционирование на колонке происходит лучше всего в том случае, когда колонка удерживается *практически в адиабатическом режиме*, точнее говоря, если она немного охлаждается. Практика показывает, что эффективность ректифи-

кационной колонки, имеющей в оптимальном режиме работы 100 ТТ, может понизиться до 12 ТТ при охлаждении или перегреве [133]. Большие колонки со значительным диаметром менее чувствительны к недостаточной термоизоляции, чем узкие и длинные колонки, внешняя поверхность которых по отношению к их объему гораздо больше. Лабораторные колонки, имеющие, как правило, сравнительно небольшой диаметр, следует изолировать особенно тщательно.

Тепловых потерь колонок при их нагревании в случае перегонки при температуре ниже комнатной можно избежать либо путем *термоизоляции*, либо *компенсацией потери тепла нагреванием*. Максимальный эффект дает комбинирование обоих способов.

Термоизоляция колонок при помощи изоляционных материалов, например стеклянной ваты, асбеста, корковой крошки, магнезии и т. д., пригодна только для колонок большого диаметра и неприменима для обычных лабораторных колонок. Эффективность термоизоляции не удается повысить за счет увеличения толщины изолирующего слоя, так как одновременно увеличивается поверхность, а тем самым и излучение тепла.

Наиболее совершенным термоизолятором является *вакуумированная рубашка*. Вакуумированная рубашка эффективна, лишь начиная с вакуума 10^{-2} *мм рт. ст.*, при котором средняя длина свободного пробега молекул газа становится соизмерима с расстоянием между стенками рубашки. Хорошим термоизолятором рубашка становится только при вакууме 10^{-6} *мм рт. ст.* [1] и ниже. При вакуумировании всю поверхность рубашки необходимо нагреть до 300—400° для удаления газов, адсорбированных на внутренних стенках. Однако и при глубоком вакууме происходят потери тепла за счет излучения. Эти потери в значительной степени удается уменьшить посеребрением внутренних стенок рубашки или, лучше, вкладыванием блестящей алюминиевой фольги. Посеребренная поверхность рубашки как изолятор менее эффективна, чем фольга, особенно при излучении тепла в радиальном направлении, так как в этом случае тепловое излучение падает на матовую внутреннюю поверхность и не отражается. Кроме того, непосредственный контакт серебряной поверхности со стенкой способствует нагреванию рубашки.

В некоторых случаях колонку помещают внутрь вакуумированной рубашки. Однако чаще внутренняя трубка рубашки служит непосредственно стенкой колонки (рис. 242, *б*). В процессе перегонки перепад температур между обеими стенками вакуумной рубашки может достичь значительной величины. Для того чтобы рубашка не лопнула в результате возникшего напряжения, одну из стенок снабжают компенсационными кольцами (см. рис. 242, *а*). Посеребренные вакуумированные рубашки наиболее эффективны при температуре, не превышающей 80—100°, а также при более низких температурах. При более высокой температуре радиационные потери тепла становятся значительными. Чтобы их уменьшить, вакуумированную рубашку подогревают [172] или применяют двойную рубашку [133].

Недостатками посеребренных вакуумированных рубашек являются сложность их изготовления и значительная хрупкость. Между тем можно сравнительно просто изготовить достаточно эффективные рубашки с обогревом для лабораторных колонок. В простейшем случае такую рубашку можно изготовить из трубки иенского стекла с диаметром, приблизительно на 3 *см* превышающим внешний диаметр ректификационной колонки. На трубку по всей длине приклеивают несколько (4—6) полосок тонкой асбестовой бумаги (лучше всего жидким стеклом). На полоски асбеста

наматывают нагревательную проволоку (нихром, константан). Общее сопротивление проволоки должно составлять 20—30 *ом* при 120 *в* или 70—100 *ом* при 220 *в*. Проволоку следует наматывать равномерно. В нижней части колонки проволоку можно намотать несколько теснее, чтобы вдоль рубашки поддерживался некоторый перепад температур. Приготовленную таким образом нагревательную трубку необходимо изолировать. Проще всего это сделать, поместив ее в стеклянную трубку с диаметром, превышающим на 2—3 *см* диаметр нагревательной трубки. После сборки обеих трубок рубашки колонку вставляют во внутреннюю полость. Оба конца трубок должны быть тщательно закрыты и изолированы, чтобы предотвратить движение воздуха в пространстве между трубками. Такую изоляцию можно осуществить при помощи асбестового шнура или асбестовой ваты. Собранная описанным способом нагревательная рубашка достаточно прозрачна и позволяет проводить визуальное наблюдение за ходом работы колонки. Чем совершеннее изоляция нагревательной трубки (например, стеклянной ватой, асбестовым шнуром или магнезией), тем меньше расход электроэнергии, однако при этом теряется важное преимущество нагревательной рубашки — ее прозрачность. Если прозрачности не требуется, то нагревательную трубку удобно изготовить из металлической трубки, на которую наматывают нагревательную проволоку. Во избежание короткого замыкания металл, естественно, должен быть надежно изолирован, например слюдой, асбестовой бумагой или слоем магнезии [67]. Питание электрическим током регулируют реостатом или, лучше, *лабораторным автотрансформатором*, который позволяет менять напряжение от 0 до 120 или 220 *в* при силе электрического тока до 5 *а*. (Автотрансформаторы намного экономичнее реостатов.) В случае высокоэффективных колонок необходимо работать с постоянным напряжением, включая в сеть специальный стабилизатор напряжения.

Для контролирования температуры во внутренней полости рубашки в нее помещают термометр или термопару. В случае длинных колонок нагревательную рубашку, как правило, изготовляют из нескольких секций, нагрев которых регулируют при помощи отдельных реостатов. Тем самым в нагревательной рубашке можно добиться установления температурного градиента, соответствующего перепаду температуры по длине колонки, вызванному течением процесса фракционирования и перепадом давления в колонке [20]. *Колонка Тодда* [164] имеет специальную обмотку, обеспечивающую равномерный перепад температур.

Имеются и принципиально иные конструкции нагревательных рубашек. Например, в *конструкции Видмера* [170] ректификационная колонка обогревается парами перегоняемой жидкости. Пары из перегонной колбы поступают в верхнюю часть колонки и затем направляются вниз, омывая колонку с насадкой (рис. 243). Недостаток этой конструкции заключается в том, что перегонную колбу приходится перегревать, вследствие чего она несколько выходит из адиабатического режима. Кистяковский [97] и Мортон [9] для охлаждения или нагревания колонки применяли рубашку с циркулирующей жидкостью (рис. 244). Изготовить такую рубашку для небольших лабораторных колонок довольно просто. Такое устройство позволяет добиться меньшего перепада температур, вызванного охлаждением жидкости в процессе прохождения через рубашку.

При изготовлении рубашек собственных конструкций нередко допускают ошибки. Одной из них является наматывание нагревательной проволоки непосредственно на колонку, без соответствующей изоляции. Это вызывает местные перегревы колонки и тем самым резкое ухудшение

режима ее работы. Кроме того, колонка часто перегревается из-за недостаточного контроля температуры рубашки. Практика показывает, что добиться

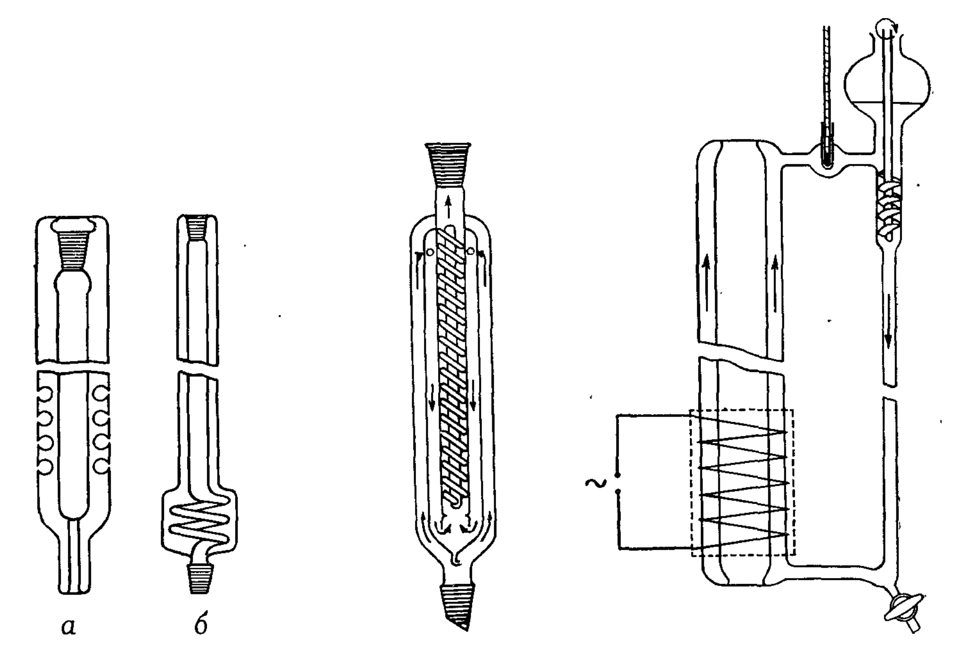


Рис. 242. Типы вакуумированных посеребренных рубашек.

Рис. 243. Колонка Видмера.

Рис. 244. Рубашка с циркулирующей термостатированной жидкостью.

оптимального режима колонки можно лучше всего небольшим охлаждением [133], тогда как перегревание колонки резко снижает эффективность процесса ректификации.

5.13. Ректификационная колонка

Ниже приводится краткий перечень основных типов колонок с указанием их преимуществ и недостатков, которые необходимо учесть при выборе типа колонки для той или иной конкретной цели.

Старые типы лабораторных насадок для перегонки обладали очень низкой эффективностью вследствие отсутствия термоизоляции. Флегма в таких насадках образуется только за счет охлаждения и частичной конденсации перегоняемых паров. В современных лабораториях эти насадки практически не используются.

Применяемые в настоящее время лабораторные колонки можно разделить на три типа [19]:

1) колонки с «падающей» пленкой;
2) тарельчатые колонки;
3) вращающиеся колонки.

В колонках с *падающей пленкой* осуществляется постоянный контакт опускающегося слоя флегмы с поступающими вверх парами. Движение флегмы и паров в простейшем случае может быть прямолинейным, например, в колонках, представляющих собой полые или концентрические трубки. Для увеличения времени контакта паров и конденсата трубке колонки

можно придать соответствующую форму (спиральные колонки, колонки с вмятинами) или заполнить полость колонки специальной насадкой. В *тарельчатых колонках* контакт паров и конденсата осуществляется только на отдельных тарелках, так как обе фазы поступают на тарелки различными путями. Известны два типа таких колонок: колпачковые и ситчатые. Во *вращающихся колонках* контакт между парами и флегмой осуществляется более эффективно. Контакт между обеими фазами чаще всего обеспечивается быстрым вращением внутренней части колонки.

5.14. Колонки с падающей пленкой

А. Полая трубка

Простейший вариант дистилляционной колонки представляет собой *полую* трубку, помещенную точно в вертикальном положении и снабженную хорошей изолирующей рубашкой. Колонка такого типа описана, например, Крейгом [49]. При очень малой скорости прохождения паров (меньше 0,1 *мл/сек*) и достаточно малом диаметре на колонке такого типа можно добиться высокой эффективности разделения (ВЭТТ менее 2 *см*) [142] с очень незначительной задержкой и небольшим перепадом давления. Однако с увеличением нагрузки эффективность такой колонки резко снижается. Вследствие этого такие колонки имеют лишь ограниченное применение; они наиболее пригодны для микроаналитической перегонки. Их главный недостаток состоит в том, что при работе в оптимальных условиях, т. е. при минимальной пропускной способности, они чрезвычайно чувствительны к колебаниям температуры изолирующей рубашки. Поэтому даже при очень хорошей термоизоляции (вакуумированная рубашка с внешним компенсационным обогревом) работать с такой колонкой затруднительно.

Б. Колонки, составленные из коаксиальных трубок

У колонок этого типа процесс перегонки осуществляется в полости между внутренней стенкой внешней трубки и внешней стенкой внутренней трубки. Основное преимущество таких колонок перед полыми трубками заключается в том, что увеличение диаметра колонки не влечет за собой резкого снижения ее эффективности.

У колонки из полой трубки с увеличением диаметра быстро уменьшается отношение площади поверхности контакта к количеству проходящих паров и увеличивается путь диффузии паров к стенкам. Поэтому при большей скорости прохождения паров эффективность таких колонок сильно снижается. В случае коаксиальных трубок можно увеличить диаметр, сохраняя расстояние между трубками постоянным. Поэтому эффективность колонки такого типа с увеличением скорости перегонки уменьшается в гораздо меньшей степени. Характеристики некоторых коаксиальных колонок приведены в табл. 20 [49, 54, 80, 121, 122].

Колонки этого типа позволяют осуществлять точные аналитические определения. Работать с такими колонками сравнительно просто. К их недостаткам следует отнести большую продолжительность перегонки, так как пропускная способность колонки из коаксиальных трубок невелика. Такие колонки необходимо изолировать так же тщательно, как и колонки из полых трубок. Наиболее существенным недостатком коаксиальных колонок является трудность их сборки: стеклянные трубки должны иметь точ-

Таблица 20

Сравнительная характеристика колонок из коаксиальных трубок [19]

Внешний диаметр внутренней трубки, *см*	Ширина пространства между кольцами, *см*	Длина колонки, *см*	Пропускная способность, *мл/мин*	Задержка, *мл*/ТТ	ВЭТТ, *см*	Литература
0,65	0,075	30,5	1,20—2,06	0,018—0,028	0,36—0,58	49
0,3	0,1	31,5			0,5	121
1,255	0,075	100	0,67—1,67	0,022—0,031	0,70—0,90	80
0,4	0,15	10		0,015	1,3	122
1,0	0,15	238	1,25—5,00	0,1—0,4	2,2—5,6	54

ные диаметры, постоянные по всей длине. С этой точки зрения наиболее удобны колонки Галла и Палкина [80], в которых внутренняя трубка составлена из ряда специально отцентрированных элементов.

Колонки, составленные из *нескольких коаксиальных* трубок [146], менее чувствительны к колебаниям температуры и обладают большей пропускной способностью. Однако сборку такой колонки еще труднее производить.

В. Спиральные колонки

Трубка, равномерно свернутая в спираль (аналогично змеевику в холодильнике), позволяет значительно удлинить перегонную колонку без увеличения ее высоты, а тем самым отпадают трудности, связанные с изолированием и конструкцией очень длинных колонок. К колонкам такого типа относится колонка Янтцена [94]. В сравнении с колонками из коаксиальных трубок спиральные колонки обладают несколько большей задержкой (колонка Янтцена с задержкой 0,2 *мл*/ТТ имеет ВЭТТ = 4 *см*). Спиральная колонка конструкции Шеферда [147] более эффективна (ВЭТТ около 1,3 *см*).

Пропускная способность спиральных колонок невелика (у колонки Янтцена около 1,0 *мл/мин*). Они пригодны для препаративного и аналитического разделения небольших количеств жидкости (100—250 *мл*). Колонки должны быть тщательно изолированы.

Г. Колонки Вигрэ

Снабдив полую трубку равномерно расположенными вмятинами, можно увеличить ее поверхность. Колонки такого типа называют *колонками* (дефлегматорами) *Вигрэ* [169] (рис. 245) по имени автора, предложившего эту конструкцию.

Колонки Вигрэ очень просты в изготовлении. Стеклянную трубку разогревают в одном месте и каким-нибудь острым предметом делают вмятину. Такие вмятины должны быть расположены в определенном порядке (см. рис. 245) и направлены к центру трубки с некоторым наклоном. На колонке Вигрэ с хорошей изолирующей рубашкой можно разделять смеси веществ с температурами кипения, отличающимися не менее чем

на 10°, так как эффективность такой колонки сравнительно низка (ВЭТТ = 13,7 *см*) [59]. Однако благодаря простоте изготовления колонки Вигрэ до сих пор довольно часто используются в лабораторной практике.

Д. Колонки с равномерно уложенной насадкой

Удлинение пути флегмовой жидкости и увеличение смачиваемой ею поверхности проще всего осуществить, поместив в колонку *проволочную спираль*, изготовленную из некорродирующего материала (рис. 246, *а* и *б*). Такая спираль уменьшает вероятность захлебывания колонки при повышении скорости паров и главное препятствует падению эффективности при возрастании скорости перегонки. Наиболее известными колонками этого типа являются *колонки Подбильняка* [131—133]. Их эффективность не слишком высока (ВЭТТ, как правило, не превышает 4 *см*), а задержка несколько больше, чем у колонок из полых трубок. Наиболее широкое применение эти колонки нашли для ректификации сжиженных газов.

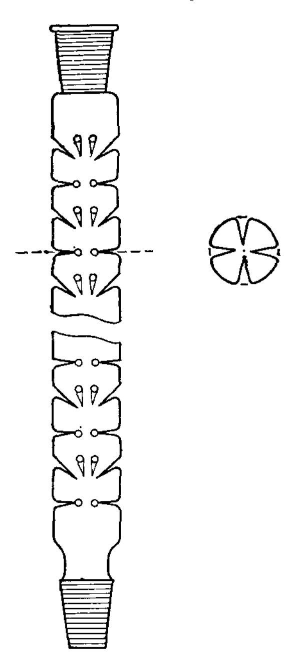


Рис. 245. Колонка Вигрэ.

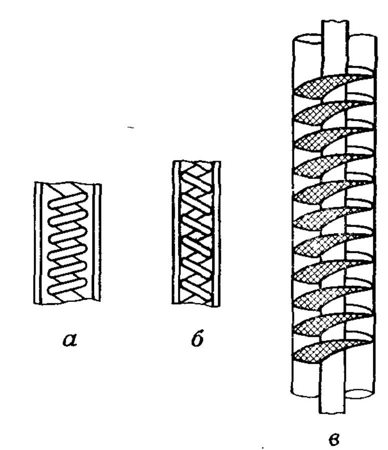


Рис. 246. Колонки со спиральной насадкой.

а — со свободно уложенной проволочной спиралью; *б* — со спиралью, прилегающей к стенкам; *в* — со спиральной сеткой Лекки и Эйвелла [102].

Другую модификацию представляют собой колонки *со спиралью, намотанной на центральную спицу* [57, 115, 164]. К колонкам этого типа относится колонка Видмера (рис. 243), имеющая внутреннюю стеклянную трубку, обмотанную стекловолокном [170], и сравнительно простая в изготовлении колонка Тодда [164]. При пропускной способности 1,65 *мл/мин* задержка колонки Тодда составляет 0,4 *мл*, а ВЭТТ — 1,8 *см*.

Из колонок со спиральными насадками особо следует отметить колонку со спирально намотанной сеткой, описанную Лекки и Эйвеллом [102] (рис. 246, *в*). Изготовление такой спирали представляет собой трудоемкую операцию. Ее сваривают точечной сваркой из колец одинаковых размеров, вырезанных из никелевой сетки. Каждое кольцо разрезают в радиальном направлении и в месте разреза точечной сваркой сваривают с другим коль-

цом. Полученную таким способом спираль насаживают на стеклянный стержень и вставляют в колонку при помощи спирали из толстой проволоки, которая ввинчивается в спираль из никелевой сетки. Спираль из проволоки должна сообщить спирали из сетки равномерный шаг и фиксировать ее в определенном положении. После размещения сетки в колонке вспомогательную спираль вывинчивают.

Для хорошей работы колонки необходимо, чтобы внешние края сетчатой спирали плотно прилегали к стенкам трубки. Авторы пытались добиться возможно более плотного прилегания различными способами, например

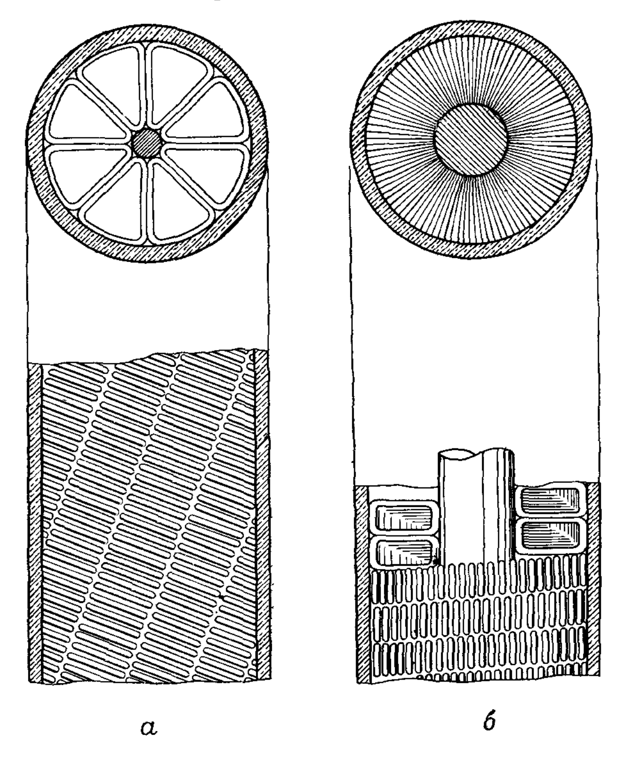


Рис. 247. Насадка типа «Хели-Грид» [133].

разогреванием всей конструкции до такой температуры, при которой стекло размягчается и приплавляется к сетке. Наиболее рациональным способом оказалось загибать края сетчатой спирали кверху. Загнутая таким образом спираль хорошо прилегает к стенкам колонки благодаря собственной упругости. Относительно высокая эффективность такой колонки обусловлена образованием большой поверхности флегмовой жидкости, образующей пленку на ячейках сетки.

Эффективность колонки мало меняется в широком интервале пропускной способности (0,25—12,5 *мл/сек*), а величина ВЭТТ возрастает незначительно: с 1,45 до 2,29 *см* при задержке 0,23—1,44 *мл*/ТТ. Перепад давления очень мал.

Колонка с сетчатой спиралью близка по своей конструкции к *колонке Подбильняка* с насадкой, известной под названием *Хели-Грид* [133]. Эта насадка представляет собой спирали, поперечное сечение которых имеет форму кругового сектора (рис. 247, *а*) или прямоугольника (рис. 247, *б*).

Спирали намотаны на центральный стержень и вставлены в стеклянную трубку. При этом насадка плотно прилегает к стенкам колонки. Спирали изготовляют из материала, устойчивого к коррозии (нихром). Насадка «Хели-Грид» отличается очень высокой эффективностью (ВЭТТ 0,6 *см*), небольшой задержкой (от 0,02 до 0,5 *мл*/ТТ в зависимости от диаметра колонки) и очень незначительным перепадом давления. Однако необходимо тщательно изолировать колонку и точно регулировать подогрев перегонной

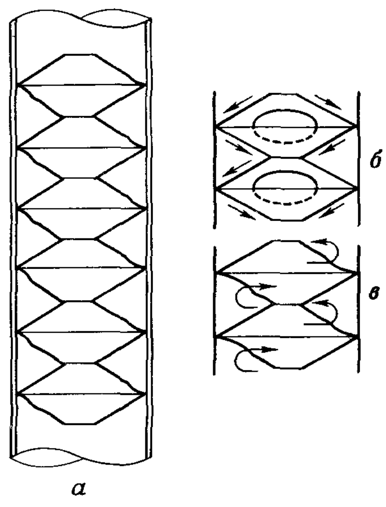


Рис. 248. Насадка Стедмана из усеченных конусов [157].
а — насадка; *б* — схема потока флегмовой жидкости; *в* —схема движения паров.

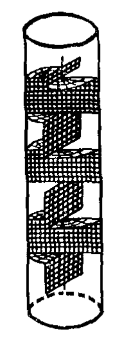


Рис. 249. Колонка Бауэра и Кука [32].

колбы, так как ее эффективность значительно изменяется с повышением скорости паров. Оптимальный режим колонки можно установить только после предварительного захлебывания. Колонки Подбильняка широко применяют для анализа жидкого и газообразного топлива.

Изготовить насадку типа «Хели-Грид» довольно сложно. Гораздо проще изготовить ее модификацию [117]. При помощи токарного станка на вспомогательный стальной стержень толщиной от 1,5 до 2 *мм* наматывают плотную спираль из некорродирующей проволоки толщиной 0,2 *мм*. Длина спирали должна быть такова, чтобы после ее намотки на стеклянную палочку или некорродирующую металлическую проволоку диаметром 4—5 *мм* получить насадку требуемой высоты. Большое значение имеет равномерность намотки на стержень; спираль при этом не должна быть сильно натянута. На обоих концах стержня имеются отверстия, в которые укрепляют концы спирали. Приготовленную насадку вкладывают в трубку определенного диаметра так, чтобы она по всей длине прилегала к стенкам трубки. Перед сборкой колонки насадку целесообразно пропитать маслом, чтобы она легче вошла в трубку. Затем масло вымывают эфиром. К высушенной заполненной трубке припаивают шлифы требуемого размера. Эффективность такой колонки составляет 30—50 ТТ на каждые 50 *см*. Ее можно еще повысить, если колонку нагреть в вакууме так, чтобы стекло прилипло к насадке.

Высокой эффективностью отличается *насадка Стедмана*, представляющая собой сетчатые усеченные конусы [33, 34, 157, 158]. Они изготовляются

из сетки из нержавеющей стальной проволоки толщиной 0,23 *мм* (количество отверстий от 15,75 до 23,0 на 1 *см*). Отдельные штампованные усеченные конусы сваривают (основание к основанию и вершина к вершине), а боковые полукруглые отверстия (рис. 248) располагают равномерно двумя рядами друг над другом. Готовую насадку помещают в трубку диаметром, строго постоянным по всей длине. И в этом случае большое значение имеет

Таблица 21

Рабочая характеристика насадки Стедмана [19]

Пропускная способность, *мл/мин*	ВЭТТ [a], *см*	Перепад давления, *мм рт. ст.*/ТТ	Задержка, *мл*/ТТ	Производительность, ТТ/*час*
		Диаметр насадки 0,95 см		
1,50	3,05	0,0045		
1,67	1,87	0,0028		
1,83	1,47	0,0043	1,137	805
2,17	1,14	0,028	0,144	905
2,34	1,08	0,039	0,126	1110
2,50	1,08	0,083	0,140	1070
2,83	1,14	0,084	0,150	1130
3,00	1,22	0,13	0,170	1060
3,17	1,36	0,17	0,194	980
3,24	1,38	0,18	0,197	1020
3,50	1,47	0,22	0,210	1000
3,75	1,56	0,31	0,228	990
4,37	1,46	0,33		
4,84		Точка захлебывания		
		Диаметр насадки 2,5 см		
2,14	1,62	0,0039	0,217	390
2,50	1,25	0,0037	0,186	810
2,67	1,27	0,0038		
3,33	1,39	0,0085	0,296	675
4,17	1,49	0,0160	0,354	710
4,67	1,57	0,0022	0,439	640
5,00	1,58	0,027		
6,67	1,75	0,049	0,643	620
8,00	1,85	0,067		
8,33	1,96	0,097	0,772	650
10,00	1,96	0,151		
11,70	2,06	0,214	0,915	770
13,30	2,16	0,320		
15,00	2,32	0,460	1,25	720
16,70	2,48	0,647	1,38	727
18,00	2,52	0,730	1,48	730
18,70	2,49	0,807	3,25	350
19,00		Точка захлебывания		

[a] ВЭТТ определяли при помощи калибровочной смеси четыреххлористый углерод — дихлорэтилен

плотность прилегания оснований конусов к стенкам трубки. В процессе перегонки флегма стекает по конусам попеременно от оси к стенке и от стенки к оси, обволакивая сетку тонкой пленкой. Пары поступают через нижнее отверстие в первую пару конусов, а через верхнее отверстие — выходят, меняют направление, двигаются двумя потоками вокруг сваренных вершин и затем попадают в нижнее отверстие следующей пары конусов. Эффективность такой насадки достаточно высокая; показатели, характеризующие ее работу, приведены в табл. 21. Перепад давления и задержка такой колонки невелики.

Сравнительно легко изготовить колонку со спиральной насадкой из металлической сетки по Бауэру и Куку [32]. Полоску сетки из сплава Монеля с 50 отверстиями на 1 $см^2$ сгибают, как показано на рис. 249. Диаметр такой колонки может составлять всего 5 *мм*. Согнутую полоску, смоченную маслом, вводят внутрь стеклянной трубки посредством вспомогательной спирали из медной проволоки. Масло из колонки вымывают эфиром, а медную спираль либо вывинчивают, либо растворяют ее в азотной кислоте. Рабочие параметры такой колонки длиной 430 *мм*, измеренные при помощи смеси *н*-гептана с метилциклогексаном, приведены в табл. 22. Следует обратить внимание на очень низкую величину задержки. Эта колонка пригодна для перегонки небольших количеств, особенно при работе в вакууме.

Таблица 22

Рабочие параметры спиральной колонки Бауэра и Кука [32]

Пропускная способность, *мл/час*	ВЭТТ, *см*	Задержка (на одну теоретическую тарелку), *мл*
38,5	1,88	0,045
63,0	2,28	
84,0	2,54	
110,0	2,79	0,066

Ввиду того что металлические насадки могут проявлять каталитическую активность и не устойчивы по отношению к агрессивным жидкостям, были предложены колонки, изготовленные целиком из стекла. Например, существует насадка, аналогичная «Хели-Грид», изготовленная из стекловолокна. Способ приготовления такой насадки, в принципе аналогичный описанному Митчеллом и О'Горманом [117], приведен в работах [75, 111].

Е. Колонки с насыпной насадкой

Благодаря простоте изготовления колонки этого типа получили широкое распространение в лабораториях. Они отличаются значительной производительностью и высокой эффективностью. Задержка и перепад давления таких колонок, как правило, сравнительно невелики.

Хорошая насадка должна иметь развитую поверхность. Поток паров раздробляется насадкой, и возникающие многочисленные завихрения содействуют обмену между парами и жидкостью. Количество паров, которое может пройти через заполненную колонку, зависит от величины свободного объема насадки. Эффективность колонки в значительной степени зависит от равномерного распределения насадки по всей длине трубки. Как слишком большие каналы, легко пропускающие пары, так и слишком плотные участки, на которых колонка легко захлебывается, сильно снижают эффективность ректификации. Поэтому необходимо соблюдать определенное оптимальное соотношение между диаметром колонки и диаметром отдельных частиц насадки; обычно оно не должно быть меньше 8 : 1 ([19], стр. 199).

Раньше в качестве насадок применяли стеклянные шарики, дробленое стекло или фарфор, мелкие кусочки кокса, карборунда, нарезанные стеклянные палочки и т. д. Большее распространение получила насадка Рашига — стеклянные или керамические кольца, диаметр которых равен их высоте. Эффективность колец Рашига тем больше, чем меньше их диаметр. Однако минимально достижимая ВЭТТ, как правило, не меньше 10 *см*. Насадка из стеклянных шариков отличается очень малым свободным объемом и вследствие этого характеризуется низкой пропускной способностью.

Гораздо более эффективна насадка из одновитковых спиралей (спирали Фенске) из проволоки или стекла [68, 101]. Такие спирали еще недавно широко применялись для заполнения лабораторных ректификационных колонок. К достоинствам таких колонок относится простота сборки, дешевизна материала и хорошая производительность, достаточная для решения большинства задач. Металлические спирали удобнее стеклянных, которые легко ломаются, вследствие чего эффективность колонки снижается. Стеклянную насадку следует применять лишь в тех случаях, когда металлические спирали подвергаются коррозии.

Большое значение имеет диаметр спирали и толщина проволоки или стекла, из которых она изготовлена. С уменьшением размеров спиралей эффективность насадки возрастает. Характеристики нескольких видов насадок из одновитковых спиралей приведены в табл. 23 (см. [3]).

В общем случае при уменьшении размеров частиц насадки динамическая задержка и перепад давления возрастают, а пропускная способность колонки уменьшается. Вместе с тем эффективность насадки с небольшим размером частиц меняется очень мало с изменением скорости прохождения паров. Это в значительной мере облегчает поддержание определенного режима колонки.

Изготовление одновитковых спиралей описано в работах [13, 55, 56, 136, 141, 159, 160, 168]. Металлическую проволоку или стекловолокно наматывают на металлическую ось, вращающуюся от электромотора. Полученную плотную спираль разрезают на кусочки, высота которых равна шагу спирали. Заполнять колонку насадкой следует равномерно, так чтобы не образовались пустые каналы. Надежный способ заполнения колонок описан в монографии Розенгарта [13].

Широкое распространение получили также насадки из спиралей, отличающихся по своей форме от спиралей Фенске. Так называемые *спирали Вильсона* [8, 15] (стеклянные и металлические) представляют собой многовитковые спирали с большим шагом. Их высота не должна намного превышать диаметр. К этому же типу насадок относится *насадка Подбильняка* «Хели-Пак», которую изготовляют из плотной нихромовой спирали, намотанной на стержень прямоугольного сечения. Спираль разрезают так, чтобы отдельные ее куски имели одинаковые высоту и ширину. *Насадку «Окта-Пак»* изготовляют из металлической сетки в виде октаэдров, лишенных одной пары противостоящих стенок.

В литературе описан ряд насадок, изготовленных из металлической сетки. *Насадка Мак-Магона* представляет собой квадраты из металлической сетки (например, размером 6×6 *мм*, 40 отверстий на 1 *см*, толщина проволоки 0,11 *мм*), изогнутые в виде седла. Насадка пригодна для заполнения колонок большого диаметра. ВЭТТ таких колонок достигает 5 *см* [107].

В качестве насадки для лабораторных колонок хорошо себя зарекомендовали цилиндры из металлической сетки, снабженные перегородкой [123]. ВЭТТ насадки из таких цилиндров размером 3×3 *мм* у колонки высотой

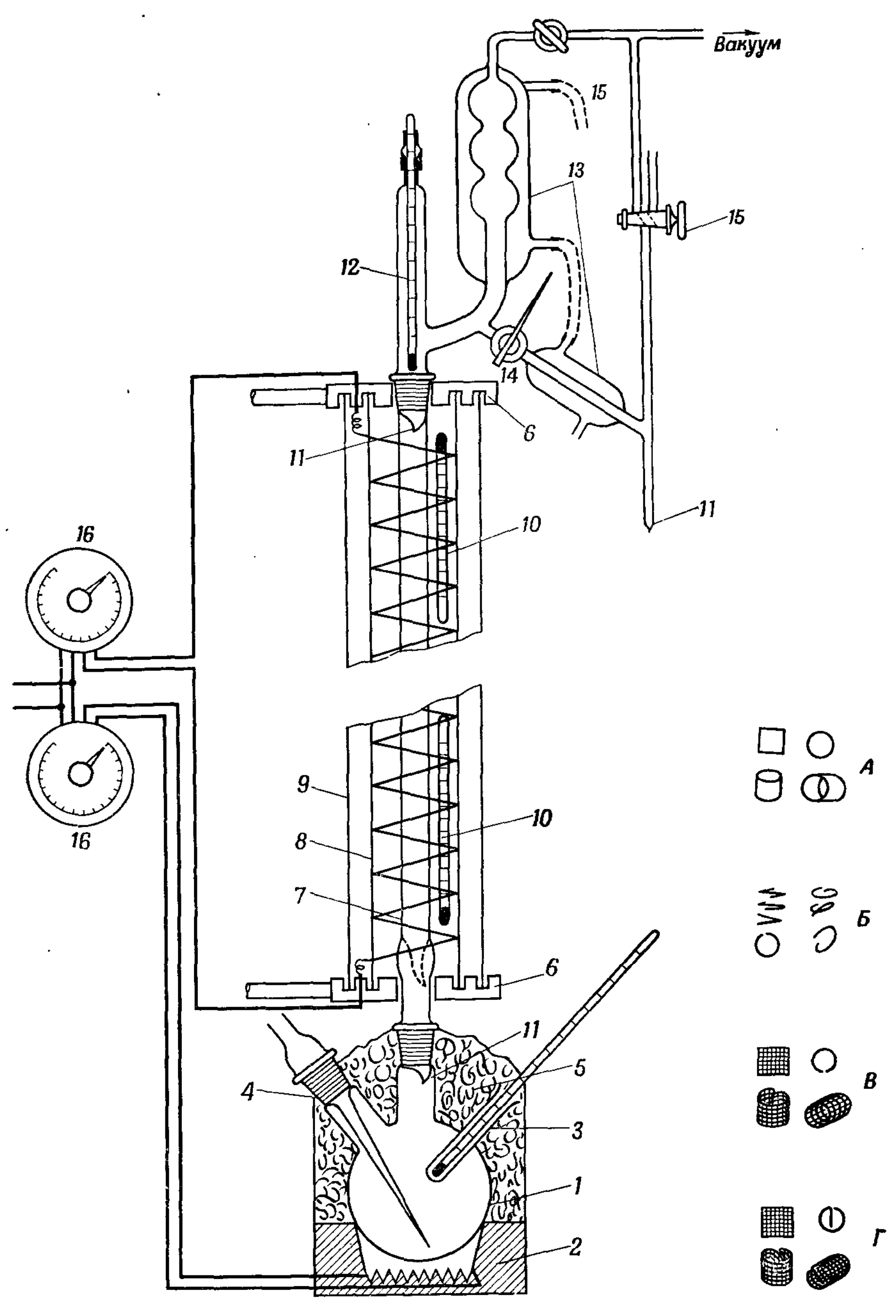
Таблица 23

Рабочая характеристика колонок с насадкой из спиралей Фенске [3]

Материал	Размер спиралей, *см*	Длина колонки, *см*	Диаметр колонки, *см*	Число ТТ	Перепад давления, *мм рт. ст.*	Динамическая задержка, *мл*	Пропускная способность, *мл/час*	Литература
Стекло	0,4	315	0,8	67		4	6	20
	0,4	315	0,8	52,5		10	12	20
	0,4	315	0,8	40		10	18	20
	0,4	315	0,8	34		14	24	20
	0,4	150	0,8	30				20
	0,4	38	1,0	8				20
	0,4	43	1,0	11		7,7	157	176
	0,4	43	1,0	11		8,5	471	176
	0,4	80	1,2	18		—	678	176
	0,4	157	2,0	41,5		55	1 800	63
	0,8	205	3,5	22		280	8 500	63
Нержавеющая сталь	0,24	70	0,8	27		5,8	201	176
	0,24	81	1,2	37		20	452	176
	0,24	366	1,5	135	21,3		740	172
	0,24	366	2,0	130	21,3		1 240	172
	0,24	366	2,5	125	21,3		1 560	172
	0,24	265	2,54	140	1,8	168	500	176
	0,24	265	2,54	126	6,3	202	1 000	176
	0,24	265	2,54	88	50,2	300	3 000	176
	0,2	72	0,8	55		88	151	176
	0,2	105	2,54	65	1,3	78	500	176
	0,2	105	2,54	62	4,3	96	1 000	176
	0,2	105	2,54	43	28	142	3 000	176
	0,4	259	5,1	24,5	22		14 000	66
	0,4	259	5,1	19			3 500	66
Алюминий	0,7	259	5,1	23,4	26		20 200	66
	0,8	259	5,1	17	3		19 600	66
	0,8	259	5,1	17,5	10		21 300	66
Никель	0,5	30,5	0,6	8			300	142
	0,4	30,5	0,6	11			60	142
	0,4	1250	3,3	94	39		2 500	142
	0,4	1250	3,3	122	80		4 200	142
	0,4	259	5,1	45	31		10 000	66

365 *см* составляла 2,5 *см*; при очень малых размерах цилиндров (1,5 × 1,5 *мм*) ВЭТТ достигала 0,8 *см* [13].

Аналогичную насадку из *сетчатых цилиндров* без средней перегородки предложил Диксон. Автор применял цилиндры размера 1,5 × 1,5 *мм* и 6 × 6 *мм*. Минимальная ВЭТТ составила около 0,36 *см* [53]. Цилиндры можно изготовить из нарезанных полосок металлической сетки с 200—300 отверстиями на 1 $см^2$. Полоски сворачивают в цилиндры при помощи стержня соответствующего диаметра. Длину и ширину полосок нужно выбирать с таким расчетом, чтобы снятый со стержня цилиндр имел прибли-



Р и с. 250. Схема ректификационной колонки с насыпной насадкой.

1 — перегонная колба; *2* — нагреватель; *3* — карман с термометром; *4* — боковое горло с капилляром для вакуумной перегонки; *5* — неплотно насыпанный асбест; *6* — железные держатели рубашки колонки; *7* — трубки колонки; *8* — стеклянная трубка с обогревом; *9* — внешняя трубка рубашки; *10* — контрольные термометры; *11* — устройство для контроля флегмового числа; *12* — термометр для измерения температуры кипения; *13* — холодильники; *14* — кран точной регулировки для отбора дистиллата; *15* — краны для работы в вакууме; *16* — автотрансформаторы. *А* — кольца Рашига; *Б* — спирали Фенске; *В* — кольца Диксона; *Г* — кольца Николаевой.

зительно одинаковые высоту и диаметр. Края полоски должны сходиться впритык, но не перекрываться. Автор с успехом применял насадку этого типа также при вакуумной перегонке.

Другим типом насадки, наиболее пригодным для колонок больших диаметров, является так называемая *насадка Кеннона* [44]. Насадку изготовляют из полосок мелкой металлической сетки, согнутых в полукруг.

Один из недостатков насадок, изготовленных из металлов или сплавов, состоит в том, что они подвергаются коррозии. Поэтому рекомендуется применять насадки из никеля или нержавеющей стали. При высокой температуре металлические насадки могут оказывать каталитическое воздействие на перегоняемые вещества (например, дегидрирование некоторых сесквитерпеновых углеводородов). В этих случаях предпочтительнее использовать насадку из керамики или стекла. К насадкам такого типа, помимо вышеупомянутых колец Рашига или стеклянных шариков, относятся так называемые седла Берла из фарфора. Однако все эти насадки имеют низкую эффективность; например, ВЭТТ для седел Берла размером 4 *мм* составляет только 5—6 *см* в зависимости от выбранной пропускной способности [8]. Более выгодны цилиндры, изготовленные из стеклянной ткани (например, из изоляционного шланга, используемого в электротехнике). Шланг из стекловолокна надевают на подходящий стержень, например на стеклянную палочку, и разрезают на куски нужной длины (например, 4 *мм* при диаметре 4 *мм*). Стеклоткань обжигают в пламени для удаления из нее пропитки из искусственной смолы. По сравнению с металлической насадкой насадки из стекла имеют ряд недостатков. Во-первых, стеклянные частицы очень хрупки и легко ломаются, во-вторых, стеклянная насадка имеет бóльшую динамическую задержку, чем аналогичная насадка из металлической сетки. Детальное описание способа изготовления стеклянной насадки приведено в работе [129].

На рис. 250 изображена схема простой ректификационной колонки с насыпной насадкой. Эффективность колонки зависит в значительной степени от конструкции ее дна. Для того чтобы в этом месте не наступало захлебывания, нижнюю часть колонки ни в коем случае не следует сужать (например, неправильно снабдить колонку вмятинами для закрепления дна колонки). Напротив, выгоднее слегка расширить колонку в этом месте; в расширенной части можно закрепить, например, упругую спираль из металлической проволоки, которая образует дно колонки, сужающееся книзу в виде конуса.

5.15. Тарельчатые колонки

А. *Колпачковые колонки*

Наиболее распространенной конструкцией тарельчатых колонок является *колонка Брууна* [39, 40, 42] (рис. 251), которая, несмотря на сложность изготовления, получила широкое применение. Массовое производство колонок Брууна налажено в ГДР.

Эта колонка обладает сравнительно высокой пропускной способностью и пригодна для работы с большими количествами жидкостей. Другое преимущество колонки состоит в быстром установлении равновесия (в течение 1 *час* в колонке с 40 тарелками).

К недостаткам колонки Брууна следует отнести большую динамическую задержку (приблизительно 1 *мл* на 1 тарелку) и значительный перепад

давления, который делает невозможным использование колонки для разгонки в вакууме. Максимальная эффективность колонки составляет 85%, т. е. колонка с сотней тарелок имеет не больше 85 ТТ. Однако эффективность меняется лишь незначительно при увеличении скорости прохождения паров. Рабочая характеристика колпачковой колонки приведена в табл. 24.

Таблица 24

Рабочая характеристика колпачковой колонки Бруунa [a] [41]

Пропускная способность, *мл/мин*	Число ТТ [б]	ВЭТТ, *см*	Задержка, *мл*/ТТ	Производительность
5	70,6	2,8		320
8	84,2	2,4	0,93	450
10	72,6	2,8		650
30	Точка захлебывания			

[a] Диаметр колонки 2,5 *см*, количество колпачков 100, расстояние между ними 2 *см*.

[б] Определено при помощи калибровочной смеси *н*-гептана и метилциклогексана.

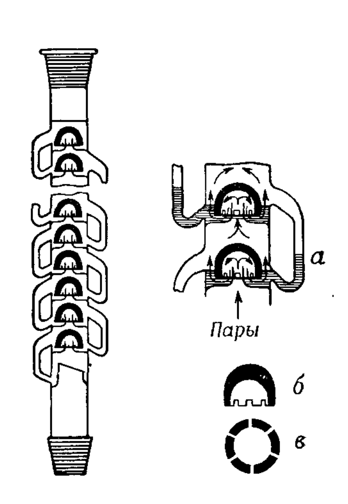


Рис. 251. Колонка Брууна [39].

а — вид сбоку; *б* и *в* — геометрические проекции колпачка.

Несмотря на кажущуюся хрупкость, такая колонка при правильном обращении может служить долго. Так как колонка целиком сделана из стекла, ее можно использовать для перегонки агрессивных веществ. Для достижения максимальной производительности колонка должна быть снабжена дополнительным оборудованием (термоизоляция с терморегулированием, соответствующая головка и т. д.).

Б. Ситчатые колонки

Из *ситчатых колонок* наиболее известна колонка Ольдершоу [125]. Она представляет собой стеклянную трубку (например, диаметром 2,6 *см*), в которую на расстоянии 2,5 *см* друг от друга впаяны стеклянные перегородки с большим количеством правильно расположенных отверстий. Каждая тарелка снабжена сливом для отвода флегмовой жидкости. Пары барботируют через тонкую пленку флегмы на тарелках.

Значительным преимуществом колонок этого типа является их большая пропускная способность, причем ВЭТТ практически не зависит от нагрузки. Задержка и перепад давления такой колонки достаточно велики, поэтому она пригодна только для работы с большими количествами веществ. Ввиду сложности конструкции колонки изготовить ее может лишь очень опытный стеклодув. Предложены другие типы ситчатых колонок, однако по сложности изготовления они мало чем отличаются от описанной выше колонки [74, 100]. Из них колонки Сигворта [16] производятся иенским стекольным заводом и имеются в продаже [8, 16].

5.16. Вращающиеся колонки

Во *вращающихся колонках* возникают завихрения движущейся жидкости, что в значительной степени улучшает контакт флегмы с парами. Предложено много различных конструкций таких колонок. В одной из них внутри трубки с большой скоростью вращается тонкая металлическая полоска, ширина которой чуть меньше внутреннего диаметра колонки. Колонки этого типа по своим рабочим параметрам сравнимы с колонками из полых трубок, т. е. характеризуются очень незначительной задержкой и небольшим перепадом давления. Однако благодаря лучшему контакту фаз их пропускная способность гораздо выше, причем эффективность колонок не уменьшается при большой скорости прохождения паров. Эффективность вращающихся колонок по сравнению с насадочными невысока, так как их ВЭТТ превышает 2,5 *см*. Существуют многочисленные конструкции колонок этого типа [21, 27, 28, 98, 103]. Они применяются в основном для аналитической разгонки небольших количеств веществ, так как на них можно работать с количеством жидкости не менее 2 *мл*. При работе в вакууме колонку такого типа трудно герметизировать в том месте, где проходит вал, вращающий металлическую полоску. В связи с этим было предложено осуществлять вращение подвижной части колонки при помощи электромагнита [69]. Форма и размеры вращающейся полосы и оптимальная скорость ее вращения послужили предметом специальных исследований (например, [8, 15]).

Значительно сложнее конструкция *колонки, разработанной Уиллингемом* и сотрудниками [173] (рис. 252). Сама колонка состоит из двух стальных трубок длиной 58,4 *см*, причем внутренняя трубка диаметром около 7,6 *см* вращается внутри внешней трубки диаметром около 7,7 *см*. Рабочий объем колонки представляет собой цилиндрическое пространство, заключенное между обеими трубками, шириной около 1,1 *мм*. Колонка обладает максимальной производительностью при скорости вращения 4000 *сб/мин*. В этом случае ВЭТТ равна 1,6 *см* при скорости перегонки 50 *мл/мин*, задержка составляет 0,4 *мл*/ТТ при незначительном перепаде давления (0,032 *мм рт. ст.*/ТТ). Вычисленный на основании этих данных фактор производительности *A* (см. стр. 228) составляет 10 600, т. е. гораздо больше, чем у всех рассмотренных выше конструкций.

Был предложен ряд усовершенствованных модификаций колонок этого типа [81, 109]. Их основной недостаток заключается в трудности изготовления. Сладечек [154] описал колонку, ротор которой приводится во вращение внешним магнитным полем.

Аналогичную, но очень простую конструкцию вращающейся микроколонки из стекла предложили Ирлин и Брунс [93]. Как видно из рис. 253, ректификационная часть колонки представляет собой стеклянную трубку диаметром 1,2 *см* и длиной 50 *см*, внутри которой вращается стеклянный ротор диаметром 1,0 *см*. Ротор центрируют при помощи двух подшипников. Шариковый подшипник неподвижно крепится в верхней части колонки. Второй подшипник представляет собой колечко из платиновой проволоки, вплавленное в нижнюю часть колонки.

Подробное описание этой колонки дано в статье [152]. Авторы утверждают, что эффективность указанной колонки при 6000 *сб/мин* достигает 50 ТТ. По мнению Розенгарта ([13], стр. 78), конструкция головки этой колонки не очень удачна.

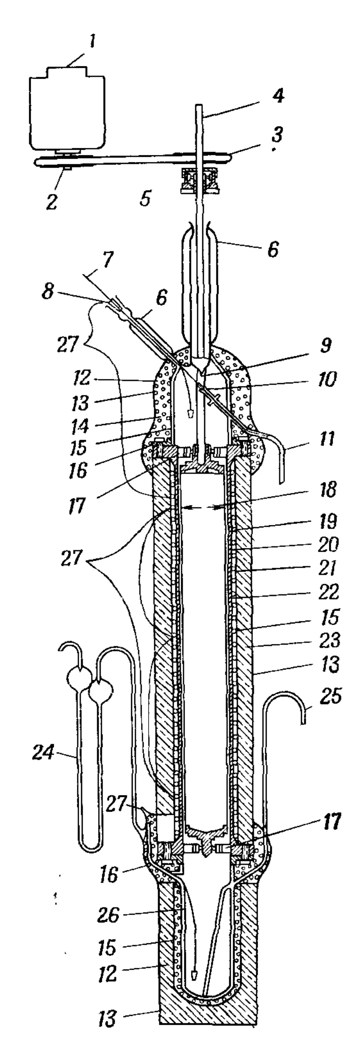


Рис. 252. Вращающаяся колонка Уиллингема [173].

1 — электромотор; *2*, *3* — приводной ремень; *4* — ось ротора; *5* — шариковый подшипник; *6* — холодильник; *7* — вольфрамовая нить; *8* — пробка; *9* — капельник; *10* — клапан; *11* — выводная трубка; *12* — термоизоляция; *13* — алюминиевая фольга; *14* — карман для термопары; *15* — нагреватель; *16* — фланец; *17* — упор шарикового подшипника; *18* — ротор; *19* — свободное пространство кольцевого сечения; *20* — центральная трубка колонки; *21* — асбестовая бумага; *22* — обогревательная рубашка; *23* — магнезитовая изоляция; *24* — манометр; *25* — трубка для отбора проб; *26* — стенка перегонной колбы; *27* — термопары.

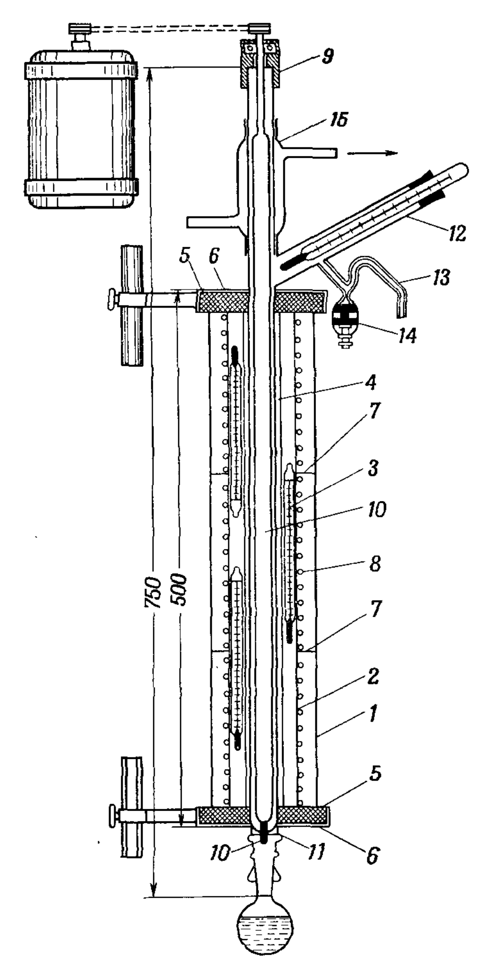


Рис. 253. Стеклянная вращающаяся колонка Ирлина и Брунса [93].

1, *2*, *3* и *4* — трубки диаметром 65, 40, 20 и 12 *мм* соответственно; *5* — шайбы из текстолита, фиксирующие положение трубок; *6* — металлический держатель; *7* — слюдяная шайба; *8* — нагреватель; *9* — подшипник; *10* — стеклянная палочка; *11* — упорный подшипник; *12* — трубка для термометра; *13* — отводная трубка; *14* — ртутный затвор для отбора дистиллата; *15* — холодильник.

5.17. Проведение фракционной перегонки на колонке

Получение оптимальных результатов при работе с ректификационной колонкой требует от работника большого навыка и аккуратности. Для обеспечения работы более эффективных колонок необходима более высокая степень автоматизации прибора. Только при этом условии можно регулировать их работу и поддерживать оптимальный режим.

Ход работы в значительной степени зависит от типа и свойств используемой колонки. Ниже приводится описание основных операций.

5.18. Выбор колонки

Одним из решающих факторов, которым следует руководствоваться при выборе колонки, является относительная летучесть разделяемой смеси. Обычно при разгонке учитывают не относительную летучесть, а различия в температурах кипения отдельных компонентов смеси, что значительно проще. Температуры кипения 1200 органических соединений при давлении 1, 5, 10, 20, 40, 60, 100, 200, 400 и 760 *мм рт. ст.* сопоставлены в статье [161].

Чем меньше разница в температурах кипения, тем эффективнее должна быть колонка (т. е. тем больше должно быть число ТТ). Гилбирет [6], обобщая данные Розе [145], составил таблицу, в которой для каждой разности температур кипения при нормальном давлении указано приблизительное минимальное число теоретических тарелок колонки, на которой можно добиться удовлетворительного разделения.

Разность температур кипения, °C	Число ТТ
1,5	100
3	55
5	30
7	20

При разделении сложных смесей неизвестного состава, естественно, стремятся использовать колонку с максимальной эффективностью. Но можно пойти и другим путем: сначала большое количество образца разгоняют на обычной колонке с высокой пропускной способностью на ряд фракций. Затем полученные фракции разделяют на высокоэффективной колонке. При разделении небольших количеств смесей (от 10 до 100 *мл*) используемая колонка должна иметь возможно меньшую задержку. Ее пропускная способность (объем дистиллата, получаемого за единицу времени) может быть невелика. В этом случае наиболее пригодны колонки из коаксиальных трубок, вращающиеся или насадочные колонки с очень малой задержкой. При разделении средних количеств жидких смесей (от 100 до 1000 *мл*) целесообразно применять колонки с эффективной насыпной насадкой. Для разгонки еще больших количеств пользуются колонками большого диаметра (2,5 *см* и больше) с равномерно уложенной (Хели-Грид, Стедман) или насыпной (цилиндры Диксона, спирали Фенске, седла Мак-Магона) насадкой. Можно применять и тарельчатые колонки — колпачковые или ситчатые; эти колонки имеют высокую производительность, что позволяет провести ректификацию больших количеств образца за сравнительно короткое время.

При выборе типа колонки необходимо также учитывать устойчивость перегоняемых веществ. Соединения, которые при нагревании легко разла-

гаются или полимеризуются, нельзя перегонять на колонке при атмосферном давлении, так как в процессе перегонки при длительном нагревании может наступить деструкция. Однако процесс ректификации можно осуществить в вакууме и тем самым добиться значительного снижения температуры перегонки. Для перегонки агрессивных веществ следует применять колонки, изготовленные целиком из стекла или из материала, устойчивого к коррозии. Обычная металлическая насадка особенно легко разрушается кислотами, галогенопроизводными, ангидридами кислот, некоторыми соединениями серы и т. д.

5.19. Подготовка вещества к перегонке

Вещество, предназначенное для перегонки, должно быть гомогенным и не должно расслаиваться в процессе ректификации. При перегонке веществ, ограниченно растворимых в воде, следы влаги необходимо предварительно удалить. Если во время перегонки веществ, не смешивающихся с водой, в холодильнике или в головке колонки появляются капли воды, то следует временно отключить охлаждение холодильника с тем, чтобы вся вода перешла в приемник; при необходимости эту операцию повторяют несколько раз. Полученный дистиллат отделяют от воды, сушат и возвращают в колонку. Иногда образование воды в холодильнике вызвано разложением, например дегидратацией третичных спиртов под каталитическим влиянием кислых примесей. При перегонке некоторых веществ (простые эфиры, альдегиды и т. д.) предварительно необходимо удалять перекиси (см. стр. 600).

Перегоняемый образец не должен занимать более трех четвертей объема перегонной колбы. Записывают его вес или, если известна плотность перегоняемой смеси, объем при определенной температуре. Заполненную перегонную колбу герметично присоединяют к колонке при помощи хорошо притертого шлифа. Еще лучше припаять перегонную колбу непосредственно к колонке.

Если необходимо перегнать все количество образца, особенно при аналитической перегонке, то в перегонную колбу следует добавить какое-нибудь вещество (так называемый «*вытеснитель*»), кипящее значительно выше, чем все компоненты перегоняемой смеси, и не образующее ни с одним из них азеотропной смеси. Если количество добавляемого вещества равно приблизительно двукратной величине задержки колонки, то удается отогнать весь анализируемый образец без остатка. Конец перегонки определяют по резкому скачку температуры в головке колонки до температуры кипения добавленного вещества. Вещество, прибавляемое к смеси в качестве вытеснителя, естественно, не должно содержать никаких низкокипящих примесей.

5.20. Проведение перегонки

После присоединения перегонной колбы в холодильник пускают воду и содержимое колбы быстро нагревают *до кипения*. Затем уменьшают обогрев, снижая интенсивность кипения и устанавливая требуемую скорость прохождения паров. Если колонка снабжена рубашкой с тепловой компенсацией, то включают обогрев и доводят температуру рубашки до температуры кипения наиболее летучего компонента смеси.

После того как температура в перегонной колбе и в рубашке установлена, колонку вводят в *режим захлебывания*. Исключение составляют колонки из полых трубок, вращающиеся колонки и колонки Вигрэ, которые

не требуют предварительного захлебывания для достижения максимальной эффективности. При захлебывании колонка полностью освобождается от воздуха и вся поверхность насадки смачивается жидкостью. Это особенно важно для колонок с сетчатой насадкой, так как при захлебывании образуется пленка, затягивающая все отверстия сетки, что во много раз увеличивает эффективную поверхность насадки.

Колонку вводят в режим захлебывания после установления рабочей температуры. Интенсивность обогрева рубашки колонки оставляют прежней, а перегонную колбу нагревают дополнительно до тех пор, пока флегма не начнет стекать обратно в колбу и жидкость не заполнит всю колонку. Захлебывание колонки может начаться в том месте, где насадка несколько гуще и пропускная способность ниже. Колонку выдерживают в режиме захлебывания до тех пор, пока над насадкой не скопится значительный объем дистиллата (примерно 10—15 *мин*). Затем дополнительный обогрев перегонной колбы прекращают, и флегмовая жидкость постепенно стекает вниз. При этом ни в коем случае нельзя уменьшать интенсивности кипения настолько, чтобы головка колонки оказалась сухой. Захлебывание колонки рекомендуется повторить еще один или два раза тем же способом.

После предварительного захлебывания необходимо *установить равновесное состояние в колонке*. С этой целью после достижения требуемой температуры всю флегму возвращают в перегонную колбу и наблюдают за показаниями термометра в головке колонки. По мере установления равновесного состояния температура кипения флегмовой жидкости уменьшается. Более точный контроль можно осуществить, измеряя показатель преломления или другие физические константы очень малых количеств отбираемого дистиллата. Постоянство показателя преломления нескольких порций дистиллата свидетельствует, что наступило равновесное состояние. Время, необходимое для установления равновесия, составляет в зависимости от типа колонки от нескольких минут до нескольких часов. Считается, что для колонок с насыпной насадкой на каждые 10 ТТ требуется приблизительно 1,5 *час* для установления равновесия. Это время очень сильно зависит от величины рабочей задержки: чем больше задержка, тем больше времени требуется для достижения равновесного состояния. Напротив, во вращающихся колонках равновесие устанавливается уже через несколько десятков минут. Необходимо помнить, что любое нарушение равновесия в процессе ректификации (например, нарушения, вызванные колебанием напряжения в сети, невнимательностью экспериментатора и т. д.) влечет за собой необходимость повторного установления равновесия. В этом отношении большое преимущество имеют тарельчатые колонки, у которых нарушение режима практически не сказывается на установившемся однажды равновесии.

При установлении равновесия в перегонной колбе следует поддерживать равномерное кипение требуемой интенсивности, т. е. такое, которое обеспечивало бы заданную производительность перегонки. Оптимальные условия работы колонки определяют серией опытов, в которых измеряют ее эффективность при различной нагрузке и определяют, в какойс тепени эффективность колонки (измеряемая числом ТТ) уменьшается с увеличением нагрузки. Максимальная производительность, как правило, достигается при незначительном охлаждении рубашки, т. е. когда количество флегмы (измеряемое числом капель в единицу времени) у основания колонки в 1,2—2 раза больше, чем в ее головке.

После установления равновесия можно начать *отбирать дистиллат*. Скорость отбора регулируют таким образом, чтобы количества флегмовой

жидкости и отбираемого дистиллата отвечали требуемому флегмовому числу. Флегмовое число при непрерывном отборе фракций чаще всего определяют по отношению числа капель, стекающих за единицу времени из головки в колонку, к числу капель дистиллата. В случае периодического отбора флегмовое число определяется соотношением интервалов, в течение которых весь конденсат идет на орошение колонки или нацело отбирается в качестве дистиллата. Продолжительность обоих интервалов в определенных пределах можно регулировать при помощи электронного реле времени, которое управляет клапаном в головке колонки. Флегмовое число выбирается таким образом, чтобы его числовое значение было приблизительно равно числу теоретических тарелок, необходимых для разделения данной смеси. Как уже отмечалось выше (стр. 225), флегмовое число не должно быть ниже $^2/_3$ и выше $^3/_2$ числа теоретических тарелок. Если колонка эффективнее, чем требуется для разделения данной смеси, то можно работать и с меньшим флегмовым числом. Напротив, когда число ТТ колонки меньше необходимого для разделения данной смеси веществ, качество разделения до некоторой степени можно улучшить увеличением флегмового числа. Однако такой способ повышения эффективности колонки имеет свои ограничения [145], вследствие чего произвольным увеличением флегмового числа нельзя добиться существенного улучшения разделения. Кроме того, повышение флегмового числа влечет за собой увеличение продолжительности перегонки.

Ускоренный по сравнению с нормальным отбор дистиллата сокращает время работы, однако качество разделения при этом ухудшается. В некоторых работах (см., например, [13]) указывается, что флегмовое число можно уменьшить в тот момент, когда отгоняется одна фракция, т. е. когда термометр показывает постоянную температуру. Это верно лишь в том случае, если при отборе промежуточной фракции флегмовое число было выбрано больше требуемого для более точного определения начала и конца фракции. В других же случаях снижение флегмового числа ниже указанного предела приводит к менее чистому продукту.

При препаративной перегонке, задачей которой является выделение одного или нескольких компонентов смеси, фракции отбирают в зависимости от того, как проходит их разделение. О ходе процесса судят чаще всего по показаниям термометра. Дистиллат отбирают в виде одной фракции, до тех пор пока температура постоянна или незначительно повышается. Как только температура начинает резко повышаться, отбирают промежуточную фракцию до того момента, пока температура вновь не становится постоянной. В случае очень сложных смесей, компоненты которых имеют близкие температуры кипения, описанный способ отбора фракций непригоден. В этом случае следует отбирать большее количество узких фракций, как правило, одинакового объема. О результате процесса ректификации судят только по данным анализа отобранных фракций. Такой способ отбора обычно практикуется при аналитической перегонке сложных смесей. При этом довольно часто приходится отбирать фракции, составляющие меньше 1% от общего количества образца.

5.21. Окончание перегонки и очистка колонки

После того как почти все вещество отогналось и флегма перестает образовываться в достаточном количестве, *бóльшую часть задержки колонки можно отогнать*, повышая температуру изолирующей рубашки. При использовании вытеснителя о конце перегонки судят по повышению температуры

в головке колонки. После окончания перегонки выключают электрический обогрев и охлаждающую воду, а также отключают вакуум. До отключения вакуума колонку целесообразно заполнить инертным газом во избежание окисления остатков вещества в колонке и перегонной колбе. После охлаждения определяют *вес остатка в перегонной колбе* и вес статической задержки, оставшейся в колонке, для чего колонку с перегонной колбой взвешивают до и после очистки. Если после перегонки остается высококипящий остаток, то колонку можно *очистить* добавкой низкокипящего растворителя (этиловый эфир, ацетон); через 1—2 *час* работы с полным орошением колонка и ее головка полностью отмываются. После этого содержимое перегонной колбы количественно переносят в взвешенную колбочку, отгоняют растворитель, снова взвешивают и находят таким образом общий вес кубового остатка и задержки колонки. Иногда в процессе ректификации колонка загрязняется вязкими полимерами, не растворяющимися в низкокипящих растворителях. В таких случаях для их вымывания следует использовать специальные растворители, например пиридин, монометиловый эфир этиленгликоля и т. д., перегоняя их в течение длительного времени с полным орошением колонки. После этого остаток использованного растворителя вымывают из колонки порцией легколетучего растворителя, который в свою очередь отгоняют при осторожном нагревании рубашки и продувании колонки инертным газом. *Вычищенную и высушенную колонку* хранят в закрытом виде, предохраняя ее от загрязнения и увлажнения.

5.22. Обработка результатов

Данные перегонки заносят обычно в *таблицу*, включающую следующие рубрики: 1) номер фракции, 2) температура кипения (иногда приводится давление), 3) объем отобранного дистиллата или вес фракции, 4) общий объем (или вес) дистиллата. Обычно при контроле за ходом перегонки не ограничиваются одной лишь температурой кипения, но измеряют и другие физические константы фракций (показатель преломления, плотность, а у оптически активных веществ — удельное вращение). Можно использовать и любые другие характеристические константы; желательно лишь, чтобы их значения для отдельных компонентов смеси как можно больше отличались друг от друга. Измерение таких констант дает наиболее четкую картину хода разделения веществ в процессе ректификации. Можно воспользоваться и химическими определениями (например, число кислотности, число омыления, иодное число, определение гидроксильных групп по Церевитинову и Чугаеву, определение карбонильной группы и т. д.) и определением физических свойств (температура плавления, инфракрасные, видимые и ультрафиолетовые спектры и т. д.). Если процесс перегонки контролируют одним из перечисленных способов, то полученные результаты также записывают в таблицу. В примечании можно указать и другие данные, имеющие значение при возможном воспроизведении опыта, например температуру в обогревательной рубашке, температуру в перегонной колбе, нагрузку колонки, флегмовое число и т. д. В случае точной перегонки вычисляют истинную температуру кипения с поправкой на давление и частичное погружение термометра.

Часто упускают из виду, что стеклянный ртутный термометр очень чувствителен к давлению и что при вакуумной перегонке его показания могут оказаться недостоверными. Чем больше шарик и чем тоньше его стенки, тем показания термометра в вакууме окажутся более заниженными. Ввиду этого целесообразно использовать термометры сопротивления для измере-

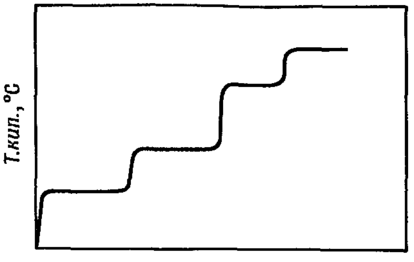


Рис. 254. Типичная кривая перегонки в случае хорошего разделения смеси.

Рис. 255. Перегонка монотерпеновых углеводородов эфирного масла полыни.

Кривая свидетельствует о хорошем разделении (+)-сабинена (т. кип. 48,8°/13 *мм*), на графике дает максимум вращения от отгоняющегося вслед за ним оптически неактивного мирцена (т. кип. 55,2°/13 *мм*). Мирцен не полностью отделяется от вышекипящего (+)-α-феландрена (т. кип. около 57,9—58,8°/13 *мм*, образует на графике второй максимум вращения), а последний в свою очередь от *п*-цимена (т. кип. 61,8°/13 *мм*, с максимальным коэффициентом преломления).

Разделение проведено на колонке, наполненной кольцами Диксона, диаметр колонки 100 *см*, эффективность 70 ТТ.

ния температуры при перегонке, тем более, что их применение позволяет осуществить автоматизацию процесса ректификации или по крайней мере автоматическую запись отдельных показаний.

Графическое изображение хода ректификации (рис. 254) гораздо нагляднее, чем табличные данные. Как правило, на оси абсцисс откладывают количество дистиллата в миллилитрах или граммах, иногда в процентах от общего количества перегоняемого образца , а на оси ординат — температуру кипения отдельных фракций. Полученная кривая имеет ряд более или менее горизонтальных ступеней, соответствующих отгону чистых компонентов или азеотропных смесей. Отдельные ступени связаны между собой более или менее крутыми S-образными кривыми, соответствующими отгону промежуточных фракций.

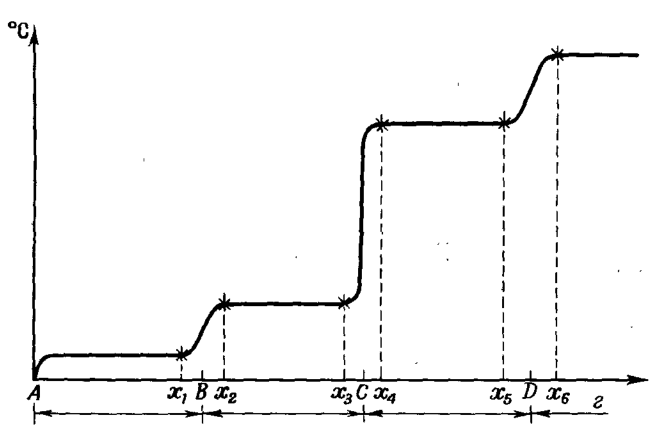


Рис. 256. Графический способ приближенного количественного расчета состава перегоняемой смеси.

Часто ход процесса перегоики оценивают не только по температуре кипения отобранных фракций, но, как уже было сказано, и по другим физическим или химическим константам. В этом случае на графике наряду с температурной кривой строят другие кривые. При этом обычно используют общую ось абсцисс, а для оси ординат выбирают такой масштаб, чтобы отдельные кривые как можно меньше пересекались. Таким образом получают еще одну или несколько кривых (показателя преломления, оптической активности и т. д.). Если их форма аналогична форме температурной кривой, то первоначально сделанные выводы о составе фракций подтверждаются. В тех случаях, когда некоторые ступени температурной кривой негоризонтальны, возникают сомнения в отношении однородности соответствующих фракций. Как правило, сравнение температурной кривой с кривой какой-нибудь физической константы показывает, что в действительности эти фракции представляют собой смесь двух или большего числа компонентов с близкими температурами кипения. Пример такого типа температурной кривой приведен на рис. 255.

Если полученная кривая имеет четкий характер, свидетельствующий о хорошем разделении составляющих смеси, то она может служить *для приблизительной оценки количеств отдельных компонентов*. Для этого участки, соответствующие промежуточным фракциям, проектируют на ось абсцисс (см. рис. 256). Разделив пополам полученные отрезки $\overline{x_1x_2}$, $\overline{x_3x_4}$ и т. д., можно приблизительно оценить величину фракций $\overline{AB}$, $\overline{BC}$ и т. д.

5.23. Неполадки, встречающиеся в процессе перегонки

Нарушение равномерной работы колонки проявляется в постепенном уменьшении или увеличении потока флегмы в головке или у основания колонки; в конце концов колонка захлебывается. Иногда причину нарушения режима колонки не удается обнаружить сразу. Образование чрезмерного количества флегмы может быть вызвано перегревом перегонной колбы (повышенное количество флегмы, стекающей из головки колонки и из колонки в колбу) или перегревом изолирующей рубашки (повышенное количество флегмы в головке колонки, которое, однако, может быть вызвано также и перегревом рубашки). В любом случае уменьшают обогрев так, чтобы количество флегмовой жидкости сократилось до минимума. Затем, осторожно увеличивая нагрев, доводят количество флегмы до требуемого уровня.

Колебания в режиме колонки могут быть вызваны *внезапным усилением обогрева*. Увеличение мощности нагревательных элементов сказывается не сразу, а в зависимости от типа колонки лишь через 5—15 *мин*. Иногда нарушение равномерности процесса перегонки вызвано *колебанием напряжения* в сети. Если такие колебания напряжения представляют собой частое явление, то нагреватели ректификационной колонки рекомендуется включать в сеть через стабилизатор напряжения. Стабилизатор совершенно необходим при работе с высокоэффективными колонками, очень чувствительными к изменениям температуры. Равномерное течение перегонки может быть нарушено и по другим причинам, например *сквозняком в комнате*, в которой находится колонка, *действием прямых солнечных лучей* и т. д.

Захлебывание колонки иногда наступает в *момент начала отгона высококипящей фракции*, когда в изолирующей рубашке еще удерживается температура, соответствующая температуре кипения предыдущей низкокипящей фракции. Такое несоответствие температур приводит к тому, что высококипящий компонент, проходя через колонку, интенсивно конденсируется и вызывает ее захлебывание. У ректификационных аппаратов с регулируемым температурным перепадом температуру в верхней части рубашки следует довести до температуры кипения низкокипящего компонента, а в нижней части — до температуры паров в перегонной колбе. Обычно захлебывание колонки устраняют постепенным повышением температуры верхней части рубашки до необходимого уровня, который часто превышает температуру кипения низкокипящего компонента.

Колонки, насадка которых вследствие многократного использования забита нерастворимыми полимерными материалами, *быстро захлебываются* даже при небольшой скорости перегонки. В таких случаях насадку необходимо сменить. То же самое случается и со свеженаполненными колонками, если насадка в некоторых местах оказывается уложенной слишком плотно. И в этом случае колонку также следует заполнить заново.

Большие затруднения могут возникнуть при отгоне кристаллизующихся фракций, которые конденсируются на холодных участках между головкой колонки и приемником. Эти участки прибора следует обмотать асбестовым шнуром или нагревательной проволокой, изолированной стеклотканью. Место скопления кристаллов можно также прогреть инфракрасной лампой. Однако оба способа, как правило, вызывают потери вещества при использовании приемников обычного типа.

6. ПЕРЕГОНКА В ВАКУУМЕ

Значение вакуумной перегонки состоит прежде всего в том, что в вакууме температура кипения вещества ниже, чем при атмосферном давлении. *Снижение температуры кипения* позволяет перегонять без разложения такие вещества, которые при нормальном давлении разлагаются при температуре кипения. При вакуумной перегонке вещества в меньшей степени подвержены действию кислорода. Например, вещества, кипящие с разложением при

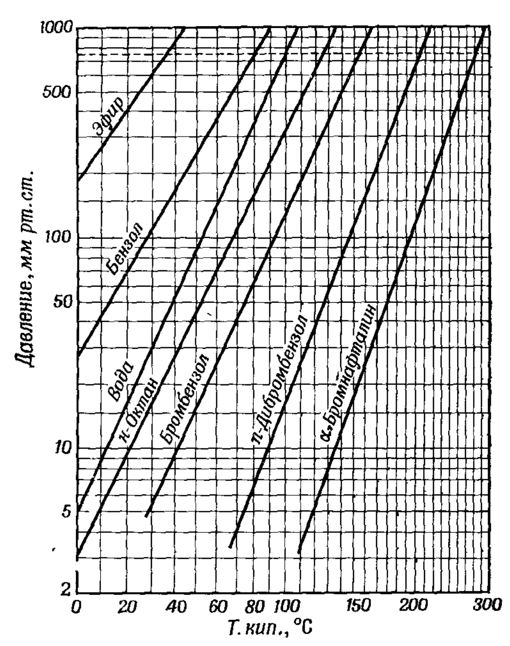


Рис. 257. Зависимость температуры кипения от давления.

350° и 760 *мм рт. ст.*, можно перегнать без разложения приблизительно при 160—210°/10 *мм рт. ст.*, при 100—130°/0,01 *мм рт. ст.* и при 40—50°/0,0001 *мм рт. ст.*

Зависимость температуры кипения от давления для нескольких веществ, резко различающихся по упругости паров, изображена на рис. 257.

В некоторых случаях снижение давления при перегонке сопровождается *увеличением относительной летучести* (см. стр. 211) и тем самым улучшением разделения веществ. Наконец, перегонкой в вакууме иногда удается предотвратить *образование азеотропных смесей.*

В отношении аппаратуры и методики проведения процесса вакуумная перегонка несколько отличается от перегонки при атмосферном давлении.

6.1. Аппаратура для простой вакуумной перегонки

При простой вакуумной перегонке чаще всего применяют *колбу Клайзена*, имеющую круглую, а при меньших размерах аппаратуры — грушевидную форму (рис. 258, *а—г*). В прямое горло вставляют тонкооттянутый капилляр, в боковое горло — термометр, шарик которого должен находиться

чуть-чуть ниже отводной трубки. Боковое горло колбы Клайзена препятствует перебрасыванию перегоняемой жидкости в приемник. Суженные горла колбы (рис. 258, *б*) уменьшают возможность контакта горячей перегоняемой жидкости с резиновыми пробками. Капилляр и термометр вставляют в такую колбу через кусочки резинового шланга, обеспечивающие герметичность. При достаточно узких горлах можно использовать и корковые пробки небольших размеров. Такие пробки без специальной обработки позволяют поддерживать вакуум до 10 *мм рт. ст.* На рис. 258, *в* изображена колба Клайзена с удлиненным боковым горлом, которое служит

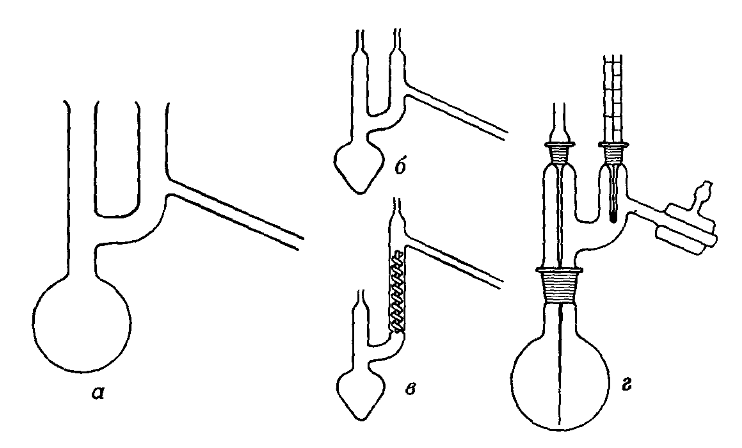


Рис. 258. Типы колб Клайзена.

дефлегматором. Боковое горло иногда снабжают спиралью или вмятинами по типу колонок Видмера или Вигрэ, насыпной насадкой (кольца Рашига или Диксона) и т. д.

Без применения устройства, предотвращающего взрывное кипение, вакуумная перегонка значительных количеств жидкости не осуществима, так как при пониженном давлении кипение сопровождается сильными толчками в гораздо большей степени, чем при атмосферном давлении. Это происходит главным образом потому, что нижние слои жидкости, испытывающие относительно большее гидростатическое давление, перегреваются в гораздо большей степени, чем при перегонке при нормальном давлении.

Для предупреждения перегрева при вакуумной перегонке чаще всего применяют *капилляры*, почти касающиеся дна колбы. Эти капилляры пропускают в вакууме постоянный поток мелких пузырьков воздуха или инертного газа, чем обеспечивается непрерывное перемешивание перегоняемой жидкости и равномерность кипения.

Капилляр изготовляют из стеклянной трубки подходящего диаметра. Сначала трубку при непрерывном вращении разогревают на пламени стеклодувной горелки, наращивая толщину стенок и одновременно уменьшая ее внутренний диаметр. При этом трубку нельзя ни растягивать, ни сжимать; внешний диаметр должен остаться прежним. Когда внутренний диаметр трубки уменьшится до 1—0,5 *мм*, ее вынимают из пламени и в вертикальном положении вытягивают до требуемой длины. О пригодности капилляра судят, продувая через него ртом воздух в стаканчик с диэтиловым эфиром. Хороший капилляр даже при большом избыточном давлении пропускает лишь мелкие отдельные пузырьки, образующие в жидкости тонкую цепочку. Если капилляр оказался слишком широким, то его кончик можно немного

оттянуть. При вакуумной перегонке с капилляром слишком большого диаметра нельзя добиться хорошего вакуума. Кроме того, слишком большое количество просасываемого воздуха отрицательно сказывается на перегоняемой жидкости. Иногда в связи с неустойчивостью перегоняемого вещества присутствие воздуха в перегонной колбе нежелательно. В этом случае можно применять инертный газ, присоединив, например, капилляр к аппарату Киппа — генератору двуокиси углерода.

Для предотвращения перегревания при вакуумной перегонке применяют также колбы с приплавленным ко дну крупнозернистым стеклянным порошком [101]. Еще удобнее и безопаснее колбы типа «термосифон» (см.

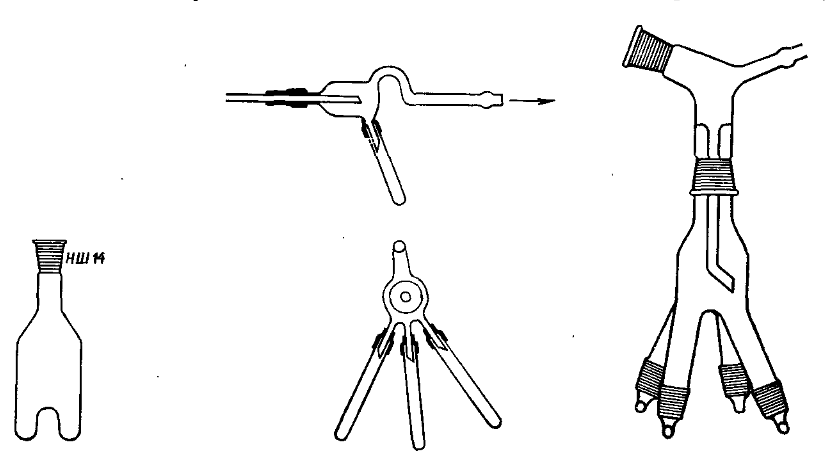


Рис. 259. Колба с «термосифоном», исключающая перегрев жидкости при перегонке.

Рис. 260. «Паук» для перегонки в вакууме.

Рис. 261. «Паук» на четыре приемника для перегонки в вакууме.

рис. 259), дно которых также покрыто мелкими осколками стекла. Углубление в дне колбы служит для помещения электронагревателя соответствующей формы.

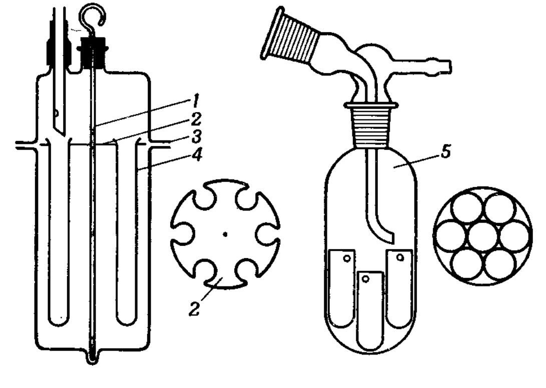
Охлаждение дистиллата осуществляется так же, как и при перегонке при атмосферном давлении. Часто достаточно охлаждать только сам приемник по способу, изображенному на рис. 228.

Для того чтобы отбирать фракции, не отключая вакуум и не прерывая работы колонки, пользуются различными специальными устройствами. К наиболее простым из них относится так называемый *паук* (рис. 260 и 261)— модификация алонжа, позволяющая простым поворотом сменить приемник, в который собирают дистиллат. Количество отбираемых фракций в этом случае ограничено числом отводов паука. Отдельные отводы соединяют приемниками, объем которых соразмеряют с ожидаемым объемом фракции. В качестве приемников применяют колбочки или пробирки, герметично присоединенные на пробках. Шлиф или пробка, при помощи которых паук присоединен к холодильнику, должны быть хорошо смазаны вазелином или глицерином, чтобы паук можно было повернуть при включенном вакууме. Для этой цели очень удобно касторовое масло, которое обеспечивает хорошее скольжение и предотвращает заедание шлифов; упругостью его паров можно пренебречь.

Для отбора большего количества малых фракций без отключения вакуума служит *аппарат Брюля* (рис. 262). Аппарат Брюля представляет собой

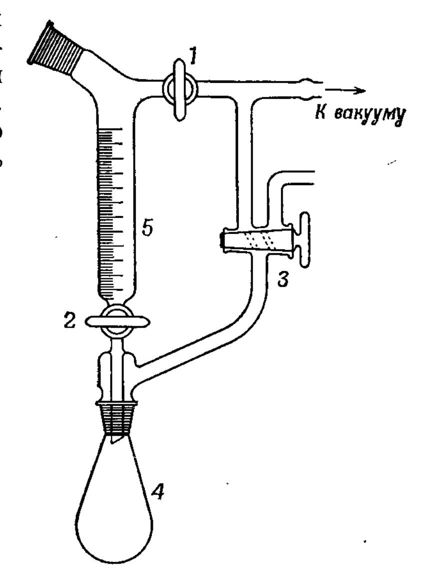
цилиндрический стеклянный сосуд, состоящий из двух частей, соединенных на шлифах. В нижнюю часть сосуда помещают штатив с пробирками. Вращая штатив, можно подвести отдельные пробирки под трубку, из которой капает дистиллат. Для предотвращения потерь дистиллата, возможных при длительных перегонках, целесообразно все устройство интенсивно охлаждать снаружи. Для этого аппарат Брюля помещают в сосуд со снегом и солью или в сосуд Дьюара с охлаждающей смесью из сухого льда и ацетона или эфира.

Большое количество фракций любого объема позволяет отобрать *алонж Аншютца* и *Тиле* (рис. 263), который особенно удобен при вакуумной перегонке на колонке. В процессе перегонки кран *1* открыт; трехходовой кран *3* повернут так, чтобы приемник *4* был соединен с вакуумной линией. Дистиллат при открытом кране *2* стекает в приемник *4*. При закрытом кране *2* дистиллат можно сначала собирать в калиброванную часть алонжа *5*, а затем перелить определенный объем в приемник. При смене приемников сначала закрывают кран 2; кран *3* поворачивают на 180° и впускают воздух в приемник. После присоединения пустого приемника кран *1* можно на некоторое мгновение закрыть, чтобы не допустить снижения вакуума в колонке при откачке воздуха из присоединенной колбы. Эвакуирование приемника осуществляют поворотом крана *3* на 180°. Операция смены приемников заканчивается поворотом крана *1*, соединяющего колонку с вакуумом. Чтобы избежать даже незначительного снижения вакуума вследствие подтекания крана *1* в момент его поворота, приемник можно вакуумировать при помощи второго (вспомогательного) вакуумного насоса, который присоединяют ко второму отводу трехходового крана.



Р и с. 262. Устройство для отбора большого числа фракций при перегонке в вакууме.

1 — ось; *2* — штатив для пробирок; *3* — шлиф; *4* — пробирка; *5* — прибор Бернауэра.



Р и с. 263. Насадка Аншютца и Тиле.

Преимущество алонжа Аншютца и Тиле заключается в том, что в случае низкокипящих жидкостей исключается возможность контакта паров фракций, находящихся в отдельных приемниках. Тем самым предотвращаются потери дистиллата и взаимное загрязнение фракций. Для предупреждения потерь дистиллата приемную часть алонжа можно снабдить холодильником.

6.2. Сборка аппаратуры для перегонки в вакууме

Прибор для простой вакуумной перегонки изображен на рис. 264. Перегонную колбу в некоторых случаях можно *нагревать* открытым светящимся пламенем газовой горелки, обеспечивая равномерный нагрев круговыми движениями горелки. Лучше пользоваться баней (водяной, масляной, парафиновой, металлической, воздушной), эластичной рубашкой с электрообогревом и т. д., так как на бане вещество не так легко перегревается и погруженный в баню термометр позволяет контролировать нагрев.

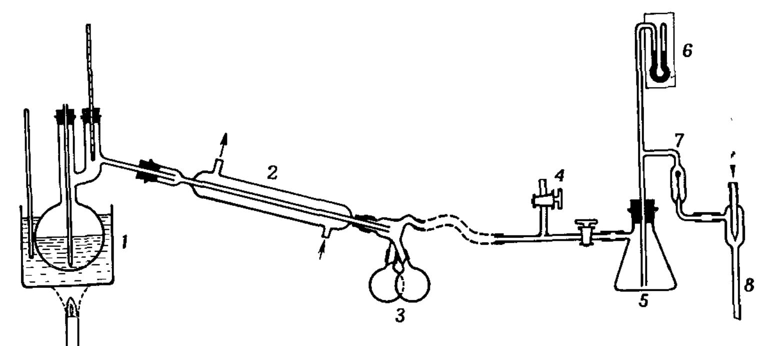


Рис. 264. Прибор для перегонки в вакууме.

1 — колба Клайзена; *2* — холодильник; *3* — приемники; *4* — редукционный кран; *5* — предохранительный сосуд с манометром *6* и предохранительным клапаном *7*; *8* — водоструйный насос.

Опасность вскипания и перебрасывания жидкости при перегонке до некоторой степени уменьшается, если колбу нагревают выше уровня перегоняемой жидкости. Некоторые сильно пенящиеся жидкости рекомендуется перегонять при *незначительном заполнении перегонной колбы*. Равномерность процесса перегонки обеспечивается прикапыванием перегоняемой жидкости из делительной воронки со скоростью, равной скорости отгона дистиллята, или непрерывной подачей жидкости в колбу через подводящую трубку (см. рис. 315 на стр. 313), снабженную зажимом Мора. Этим путем можно перегнать значительное количество жидкости, пользуясь аппаратурой небольшого объема.

Вакуумметр, присоединенный к системе, должен быть размещен возможно ближе к аппаратуре. Необходимо также, чтобы внутренние диаметры горла и отводной трубки перегонной колбы, холодильника, алонжа и вакуумного шланга были как можно шире и не имели сильно суженных или изогнутых под острым углом участков (см. гл. VI). Давление в перегонной колбе всегда несколько отличается от давления в вакуумном шланге около насоса. Это различие обусловлено аэродинамическим сопротивлением, которое встречают пары при прохождении через трубки. Величина перепада давления в значительной степени зависит от конструкции перегонного аппарата. При работе под давлением около 15 *мм рт. ст.* перепад давления на правильно собранной аппаратуре (внутренний диаметр трубок около 1 *см*) незначителен. Однако если давление в системе снизить до уровня, который дает хороший масляный насос (меньше 1 *мм*), перепад давления начинает существенно сказываться на температуре кипения, так как одновременно значительно повышается скорость потока паров. При определенном давлении, которое является для данной аппаратуры характеристической величиной, скорость паров и перепад давления в приборе возрастают до такой

степени, что дальнейшее снижение давления на холодном конце холодильника не вызывает снижения давления в перегонной колбе. Для обычных конструкций перегонных аппаратов эта величина обычно не превышает 0,1 *мм рт. ст.* ([19], стр. 494).

Из вышесказанного следует, что значение температуры кипения, измеренное в вакууме при обычной перегонке, представляет собой *малодостоверную величину*. Это следует иметь в виду при сопоставлении различных литературных данных, особенно если вспомнить, что для показаний ртутного термометра в вакууме также характерна значительная ошибка.

При использовании водоструйного насоса между прибором и насосом помещают *предохранительную склянку* (см. рис. 264), в которую поступает вода при случайном снижении давления в водопроводной системе. Между водоструйным насосом и предохранительной склянкой иногда помещают *предохранительный* вентиль, который при обратном токе воды запирает вход в систему. Работа с масляным или диффузионным насосом требует применения более сложной дополнительной аппаратуры. Чаще всего применяют фильтрующее устройство, которое представляет собой U-образные трубки или колонки, наполненные осушительными агентами. В качестве таковых применяют обычные водоотнимающие средства (хлористый кальций, безводный перхлорат магния, пятиокись фосфора и т. д.), а также гранулированное едкое кали или натронную известь, связывающие двуокись углерода и пары кислот; кроме того, можно использовать некоторые адсорбенты, чаще всего гранулированный активированный уголь. Несмотря на эти меры предосторожности, никогда не следует забывать о возможном загрязнении масла насоса летучими веществами, особенно органическими растворителями. Поэтому перед вакуумной перегонкой с масляным насосом все летучие вещества тщательно удаляют под вакуумом водоструйного насоса. При перегонке в высоком вакууме, особенно в вакууме диффузионного насоса, применяют более совершенное предохранительное устройство — *вымораживающий карман* (см. гл. XXI), заполненный охлаждающей смесью (ацетоном или этиловым эфиром с сухим льдом либо, лучше, жидким воздухом). В качестве источника вакуума чаще всего используют водоструйный или масляный насос. Высокий вакуум применяют лишь в специальных случаях, например при молекулярной перегонке. Тем не менее предохранительное вымораживающее устройство рекомендуется применять также и при вакуумной перегонке на всех больших работающих длительное время колонках. В противном случае система неизбежно загрязняется летучими продуктами перегонки, что приводит к снижению вакуума.

Для измерения вакуума до 5 *мм рт. ст.* пригоден *укороченный ртутный манометр*. При измерении более глубокого вакуума применяют *манометр Маклеода*. О вакуумных насосах и измерении вакуума более подробно см. на стр. 124 и стр. 140.

6.3. Вакуумная перегонка небольших количеств вещества

При перегонке небольших количеств жидкости (100—500 *мг*) нет необходимости применять колбу с капилляром. В этом случае для предотвращения перегрева вполне достаточно заполнить колбочку стеклянной ватой (см. выше). При перегонке несколько бóльших количеств применяют *колбочки с воротничком*, изображенные на рис. 616, *б* на стр. 705, в которые помещают короткий капилляр с очень малым диаметром. Капилляр большего диаметра неизбежно вызывает перебрасывание перегоняемого вещества в воротничок.

6.4. Меры предосторожности при вакуумной перегонке

Перегонка в вакууме, как и всякая другая работа со стеклянными вакуумированными сосудами, взрывоопасна. Начинающий экспериментатор часто заблуждается, считая, что взрыв вакуумированного сосуда менее опасен, чем взрыв сосуда под действием избыточного давления. В действительности мелкие осколки стекла, образующиеся при взрыве вакуумированного сосуда, представляют собой большую опасность, особенно для глаз. Поэтому при любой вакуумной перегонке необходимо надевать защитные очки, даже если аппаратура до этого была многократно проверена. Еще лучше пользоваться защитной маской из прозрачного негорючего материала, предохраняющей все лицо. Определенную опасность представляет собой и горючая целлулоидная оправа очков, которая при воспламенении может вызвать очень тяжелые ожоги.

7. РЕКТИФИКАЦИЯ В ВАКУУМЕ

По мере уменьшения давления значительно уменьшается плотность паров, поэтому одно и то же весовое количество пара в вакууме занимает гораздо больший объем, чем при нормальном давлении. Если перегонять на колонке в вакууме такое же количество жидкости, как и при атмосферном давлении, то скорость прохождения пара должна сильно увеличиться. Однако повышение скорости прохождения пара уменьшает время контакта перегоняемых паров с флегмой, вследствие чего снижается эффективность разделения на колонке. Поэтому для достижения хорошего разделения в вакууме колонка должна работать с нагрузкой во много раз меньшей, чем при атмосферном давлении.

Помимо уменьшения интенсивности массообмена между жидкой и паровой фазой при вакуумной перегонке, следует учитывать и другой неблагоприятный фактор — повышенную скорость диффузии паров. Казалось бы, диффузия должна улучшать разделение, так как она содействует массообмену между обеими фазами. Однако продольная диффузия значительно снижает градиент концентрации вследствие перемешивания паров различной степени обогащения. Влияние продольной диффузии начинает сказываться при вакууме, меньшем 1 *мм рт. ст.*

Существенным требованием при вакуумной ректификации является максимальное *снижение перепада давления в колонке*. Поэтому следует выбирать насадку с возможно большим свободным объемом. Нельзя забывать, что давление в перегонной колбе всегда превышает давление в головке колонки. Если разница в давлении не больше 3—5 *мм рт. ст.*, то в случае перегонки при нормальном давлении разницей температур в колбе и головке можно пренебречь. Однако при 1 *мм рт. ст.* в головке колонки такой перепад давления приводит к тому, что температура паров в перегонной колбе на 30—40° превышает температуру паров на выходе из колонки. Перепад давления в колонках часто бывает значительно больше 5 *мм рт. ст.* Поэтому при вакуумной ректификации на колонке не имеет смысла работать при давлении меньшем 1 *мм рт. ст.*, так как дальнейшее повышение вакуума в линии почти не сказывается на давлении в перегонной колбе. Через колонку нельзя перегонять вещества, кипящие без разложения лишь при давлении, меньшем 10 *мм рт. ст.*

Существует и другая причина, не позволяющая добиться хорошего разделения на обычных ректификационных колонках при глубоком вакууме.

При давлении, меньшем 1 *мм рт. ст.*, *контактная ректификация*, при которой массообмен совершается при контакте двух фаз, практически перестает быть эффективной. В этих условиях вместо контактной ректификации целесообразно применять так называемую *термическую ректификацию* [43]. При термической ректификации обогащение на колонке происходит за счет большого количества последовательных процессов частичной конденсации и частичного испарения. Ректификационная колонка, сконструированная по принципу термической ректификации и рекомендуемая для проведения перегонки в глубоком вакууме, описана на стр. 267.

При ректификации в вакууме необходимо, чтобы перегонная колба была присоединена к колонке абсолютно герметично. При попадании в колонку воздуха значительно *увеличивается скорость прохождения паров и снижается пропускная способность* колонки, так как она легко захлебывается. Присутствие воздуха приводит к окислению нестойких веществ, их полимеризации и увеличению остатка после перегонки. Кроме того, воздух при вакуумной перегонке действует точно так же, как водяной пар при перегонке с паром, снижая температуры кипения перегоняемых фракций. Поэтому при перегонке на колонке не рекомендуется применять капилляры для предупреждения взрывного кипения ([3], стр. 107); в тех случаях, когда это все же необходимо, поток пузырьков, проходящий через капилляр, должен быть как можно тоньше.

Для предупреждения перегрева жидкости при перегонке был предложен ряд устройств. Однако лишь немногие из них оказались приемлемыми при работе в вакууме. Некоторые авторы рекомендуют использовать погружной нагреватель специальной конструкции [78], который обеспечивает постоянный местный перегрев и тем самым способствует равномерному кипению.

При вакуумной ректификации совершенно необходимо, чтобы давление удерживалось на *постоянном уровне*, так как колебание вакуума отрицательно сказывается на режиме работы колонки. Снижение давления приводит к внезапному увеличению скорости прохождения паров и в результате к захлебыванию в верхней части колонки. Наоборот, при снижении вакуума уменьшается пропускная способность колонки или даже полностью прекращается флегмовый ток. У колонок, требующих предварительного захлебывания, такая остановка перегонки влечет за собой ликвидацию пленки, покрывающей частицы насадки, и, следовательно, снижает эффективность колонки. Для поддержания постоянного давления при вакуумной ректификации пользуются специальными регуляторами давления (маностатами). Некоторые из многочисленных конструкций маностатов описаны на стр. 268. При отборе фракций вакуум в колонке не должен нарушаться. Поэтому чаще всего применяют алонжи, позволяющие отбирать фракции без отключения вакуума, например алонж Аншютца и Тиле (см. стр. 262 и рис. 263). Аналогичную конструкцию имеют головки колонок для перегонки, изображенные на рис. 239 и 240. Для отбора фракций при перегонке меньших количеств часто применяют аппарат Брюля, описанный на стр. 261 (рис. 262).

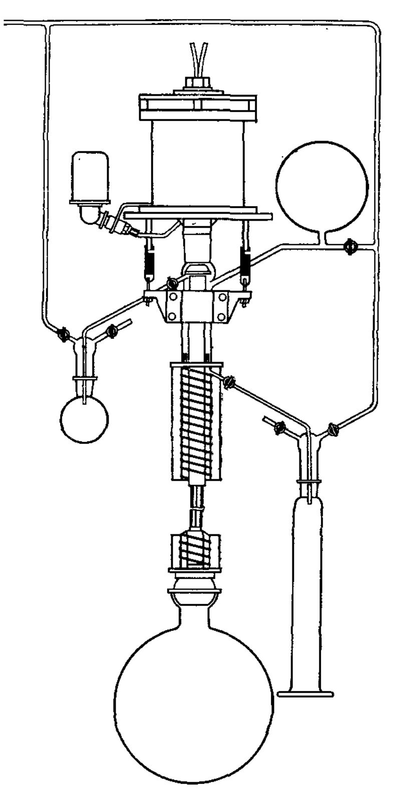
7.1. Типы колонок для вакуумной перегонки

Наиболее удобны для вакуумной перегонки колонки с большим свободным объемом между частицами насадки. Из числа колонок для перегонки, упомянутых на стр. 237, для вакуумной перегонки пригодны *колонки из коаксиальных трубок* [49, 54, 80, 121, 122], *колонка Лекки и Эйвелла*

[105, 156] и *колонка Видмера* [170]. Колонки с насадкой из *спиралей Фенске* [67, 101] тоже хорошо работают под вакуумом. Согласно данным авторов, при вакуумной ректификации зарекомендовала себя насадка из *колец Диксона* [53]. По литературным данным тарельчатые колонки, как колпачковые, так и ситчатые, для вакуумной ректификации непригодны, так как отличаются очень большим перепадом давления ([19], стр. 222).

Как уже отмечалось выше (стр. 265), обычные лабораторные колонки применимы только для ректификации приблизительно до 1 *мм рт. ст.* При более глубоком вакууме контактная ректификация становится неэффективной и должна быть заменена термической ректификацией.

Боуман с сотрудниками [148] сконструировали специальную колонку, действие которой основано на принципе термической ректификации. Модификацией их первоначальной аппаратуры является новейшая конструкция вращающейся колонки, работающей по тому же принципу [43]. Схематически такая колонка изображена на рис. 265.



Р и с. 265. Схема вращающейся колонки, работающей по принципу термической ректификации [43].

Ротор колонки представляет собой металлическую полую трубку диаметром 2,5 *см* и длиной 100 *см* с закрытым нижним концом. На наружной поверхности трубки высверлены канавки для разбрызгивания стекающей по трубке флегмовой жидкости. Ротор приводится в движение электромотором. Внутри ротора укреплена толстостенная неподвижная трубка, которая одновременно является направляющей осью вращения ротора и холодильником. Закрытый конец трубки доходит до нижнего конца ротора, а верхний конец проходит через полый вал электромотора и неподвижно присоединен к верхней части его корпуса. Пространство между ротором и направляющей трубкой заполнено маслом, которое смазывает трущиеся поверхности и одновременно отводит выделяющееся при трении тепло. Внутрь направляющей трубки помещены две медные трубочки, закрытые внизу и снабженные по всей длине множеством мелких отверстий. Через эти отверстия подается и вытекает охлаждающая вода.

Диаметр внешней стеклянной трубки колонки составляет 4,5 *см*. Нижний конец трубки соединяют с перегонной колбой сферическим шлифом. Верхний конец представляет собой цилиндрический шлиф, в котором вращается ротор. Герметичность шлифа при работе в вакууме обеспечивается маслом, которое постоянно подается на шлиф. Масло, прошедшее через такой «подшипник», центробежной силой сбрасывается с ротора и собирается в воротничке со стоком в резервный сосуд, находящийся под таким же вакуумом, что и вся аппаратура. Внешняя трубка колонки обогревается проволочной обмоткой, которая изолирована стеклянной трубкой диаметром 7,5 *см*. Обогреваемая часть не доходит до верхнего конца ротора. Не обогреваемая снаружи часть колонки выполняет функцию холодильника. Трубка для отбора дистиллата впаяна в верхнюю часть обогреваемого сектора колонки. Часть дистиллата, попадающего в трубку, можно отобрать в приемник при помощи обычной системы кранов, позволяющей установить в колонке требуемое орошение и менять приемники без нарушения вакуума в системе.

Другую колонку, основанную на том же принципе, сконструировали Беннер и сотрудники [23].

7.2. Маностаты (регуляторы давления)

В простейшем случае в качестве источника вакуума можно использовать водоструйный насос. Если температура и давление воды в водопроводной системе не меняются, собранная аппаратура герметична и вакуум не ухудшается вследствие наличия в системе паров низкокипящих веществ, то можно добиться довольно устойчивого вакуума от 10 до 20 *мм рт. ст.* в зависимости от конструкции водоструйного насоса и температуры воды в водопроводе. Изменений давления в аппаратуре, вызванных, например, вакуумированием небольших приемников при смене фракций, можно избежать, если к эвакуированной аппаратуре присоединить какой-нибудь большой резервуар. В качестве такового можно использовать бутыль емкостью 100—200 *л* из толстого стального листа с выпуклым дном. В большинстве случаев достаточными оказываются сосуды меньшего объема, например стальные бутыли емкостью 10—20 *л*.

При работе с масляным насосом постоянного вакуума добиться несколько труднее. Это происходит главным образом потому, что при сравнительно высоком рабочем вакууме даже небольшие колебания давления резко сказываются на температуре кипения перегоняемых фракций. Хороший масляный вакуумный насос дает, как правило, более глубокий вакуум, чем это требуется при ректификации на колоннах обычного типа (по приведенным выше соображениям при вакуумной ректификации на колонке работать под давлением, меньшим 1 *мм рт. ст.*, нецелесообразно). Поэтому при точных разгонках применяют *маностаты*, которые позволяют поддерживать в определенном интервале вакуум произвольной величины.

Существует несколько десятков различных конструкций регуляторов давления ([91; [19], стр. 281]), большинство из которых работает по принципу манометра. Наиболее распространенные конструкции можно разделить на три группы. К первой группе относятся регуляторы давления, поддерживающие постоянный вакуум включением и выключением мотора масляного насоса. Маностаты другой группы открывают или закрывают запорный клапан; при непрерывной работе масляного или водоструйного насоса регулирование постоянного давления осуществляется за счет частичной подачи воздуха в систему. Регуляторы третьей группы разъединяют и снова соединяют аппаратуру с вакуумным насосом.

Простой маностат первой группы изображен на рис. 266 [48]. Он представляет собой укороченный ртутный манометр, снабженный двумя контактами. Один из них впаян в нижнюю часть U-образной трубки и находится в постоянном контакте со ртутью. Второй, подвижный контакт, укреплен в незапаянном колене манометра. Подвижным контактом регулируют величину вакуума, который определяется расстоянием между уровнями ртути в коленах. Когда при вакуумированной системе ртуть коснется кончика подвижного контакта, замыкается электрическая цепь и реле выключает мотор масляного насоса. Если система хорошо герметизирована, то вакуум снижается постепенно. Как только он понизится настолько, что контакт между поверхностью ртути и подвижным контактом окажется разомкнутым, насос опять приводят в действие. Этот тип маностата, согласно литературным данным [3, стр. 161], поддерживает заданное давление с точностью $\pm$ 0,1 *мм рт. ст.* Постоянство вакуума в большой степени зависит от конструкции всей системы и может быть повышено при наличии в линии ресивера достаточного объема.

Был предложен ряд чувствительных устройств, основанных на том же принципе. В одном из них колено с подвижным контактом размещено не вер-

тикально, а почти в горизонтальном положении, так что и незначительные колебания давления заметно смещают поверхность ртути. При измерении глубокого вакуума (ниже 10 *мм рт. ст.*) пользоваться ртутными манометрами становится нецелесообразно вследствие большой плотности ртути. В этом случае в манометры заливают серную кислоту [82] или органические жидкости.

В маностате Вильямса [171] (рис. 267), работающем по принципу регулирующего клапана, применяют две маностатные жидкости. Нижний слой, представляющий собой этиленгликоль, насыщенный дибутилфталатом с добавкой следов азотнстокислого

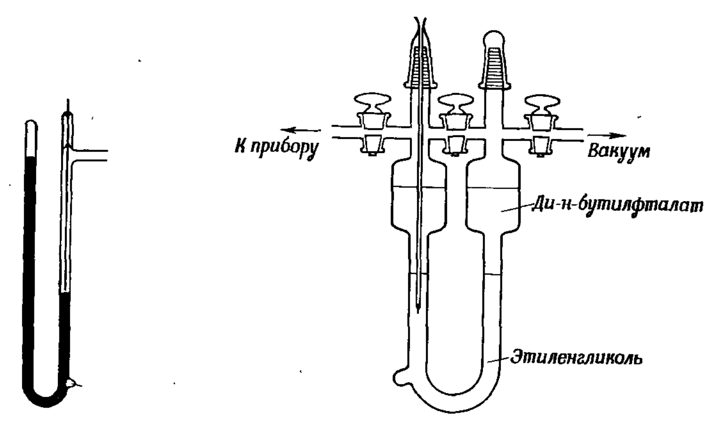


Рис. 266. Маностат Кокса.

Рис. 267. Чувствительный жидкостиой маностат Вильямса [171].

натрия, проводит электрический ток. Верхнний, непроводящий слой состоит из дибутилфталата, насыщенного этиленгликолем. Для того чтобы взаимная растворимость обеих жидкостей не менялась, маностат термостатируют при 25°. Контакты присоединены к ламповому реле.

При откачке снстемы все три крана открыты. Как только достигается требуемый вакуум, систему отключают от насоса при помощи среднего крана и уровень жидкости в левом колене падает; при этом граница между жидкими фазами перемещается очень быстро благодаря тому, что диаметр U-образной трубки гораздо у́же диаметров обеих камер. Как только верхний контакт оказывается полностью погруженным, цепь размыкается и реле через селеноид открывает клапан, через который в систему поступает воздух. Для того чтобы влага воздуха не изменяла плотности этиленгликоля, между насосом и маностатом и между маностатом и аппаратурой помещают вымораживающие ловушки с сухим льдом.

Существуют и другие типы маностатов, работающие на том же принципе. Один из них изображен на рис. 268 [47]. Маностат присоединен к насосу, вакуумированной системе и к буферной вакуумированной емкости. При откачке системы кран маностата оставляют открытым и закрывают его, когда давление в системе приближается к требуемому уровню. Столбик ртути в левом колене поднимается и через некоторое время касается контакта. Цепь замыкается и реле открывает клапан, запирающий вход в отверстие тонкого, тщательно пришлифованного капилляра. В систему проникает слабый ток воздуха до тех пор, пока вакуум не уменьшится и не разомкнется контакт между ртутью и впаянным электродом. Капилляр должен пропускать несколько большее количество воздуха, чем вакуумный насос успевает отсосать за это же время.

К третьей группе маностатов относится, например, маностат Льюиса [104] (рис. 269).

Прибор состоит из трех камер, две из которых разделены пластинкой из пористого стекла № 2. При откачке краны *а* и *б* открыты до тех пор, пока давление в системе не упадет до требуемой величины. Затем оба крана закрывают. Столбик ртути в правом колене поднимается и закрывает пористую пластинку, прерывая тем самым

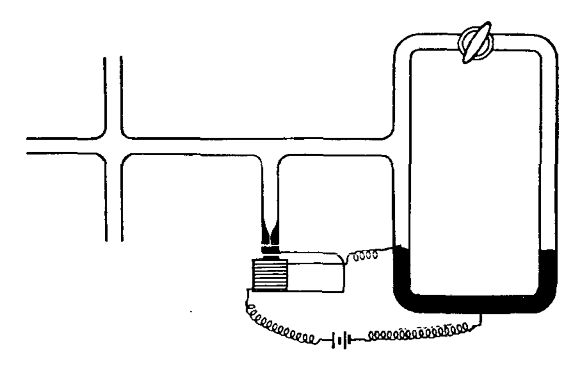


Рис. 268. Простой маностат с магнитным клапаном.

сообщение между вакуумным насосом и системой. Пористая пластинка остается закрытой до тех пор, пока в аппаратуре удерживается требуемое давление. Как только давление в системе увеличится, уровень ртути снижается и через пластинку проходит откачиваемый из аппаратуры воздух. Давление удерживается с точностью

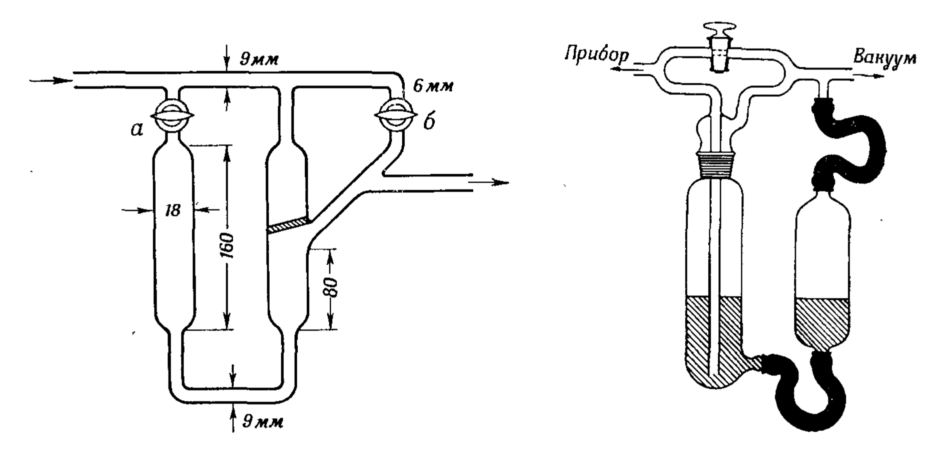


Рис. 269. Маностат Льюиса [104].

Рис. 270. Маностат, работающий на основе гидростатической разницы давлений.

$\pm 0{,}2$ *мм рт. ст.* Для точной регулировки маностат немного наклоняют влево или вправо. Пористая пластина оказывает значительное сопротивление потоку воздуха, поэтому использование маностата такого типа препятствует созданию высокого вакуума в аппаратуре.

Другая простая конструкция маностата показана на рис. 270. В маностат может быть залита ртуть или органическая жидкость (масло, дибутилфталат и т. д.). Жидкость заполняет нижнюю часть подвижно закрепленного бокового сосуда и камеры самого маностата, устроенную наподобие промывной склянки с боковым отводом около дна. Вакуумная линия соединяется с аппаратурой через соединительную трубку, снабженную краном.

При откачивании системы кран открыт. Его закрывают при достижении вакуума, чуть меньше требуемого. Давление в аппаратуре поддерживается на уровне, отвечающем сумме гидростатического давления слоя жидкости, через который пробулькивает воздух, и давления в линии вакуумного насоса. Точную регулировку давления осуществляют, поднимая или опуская боковой сосуд.

Маностаты, поддерживающие постоянное давление включением и выключением масляного насоса, требуют специального предохранительного устройства для предотвращения переброса масла в вакуумированную систему. При регулировке давления, близкого к атмосферному, производительность масляного насоса оказывается слишком велика. Даже при наличии в линии ресиверов большого объема наблюдаются значительные колебания вакуума. В таких случаях необходимо понизить мощность масляного насоса, применяя систему передач, снижающую количество оборотов.

Маностаты с регулирующим клапаном в комбинации с масляным насосом использовать нельзя, так как частый контакт с воздухом ухудшает качество масла. Кроме того, при длительной работе разбрызгиваемое масло загрязняет воздух в лаборатории. Такие маностаты пригодны в комбинации с водоструйным насосом.

Маностаты третьей группы пригодны для работы с любым вакуумным насосом и являются наиболее предпочтительными при вакуумной перегонке.

Все типы маностатов требуют присоединения к системе ресиверов. В качестве ресиверов, как уже отмечалось выше, могут служить стальные банки, бутыли, а в случае небольшого объема — просто круглодонные стеклянные колбы. Во избежание ошибки при измерении вакуума ресивер должен быть правильно присоединен к системе. Обычно элементы системы соединяют в следующем порядке: аппаратура — манометр — ресивер — маностат — предохранительные ловушки — вакуумный насос.

Иногда применяют два ресивера меньших объемов, которые присоединяют к системе перед маностатом и за ним.

7.3. Осуществление ректификации в вакууме

Ход работы *при вакуумной ректификации* в целом аналогичен процессу фракционной перегонки при нормальном давлении (стр. 252).

Обеспечить равномерный режим работы колонки в вакууме, особенно высоком, довольно трудно. Даже колонки с незначительным перепадом давления очень легко захлебываются в вакууме. Поэтому ректификация в вакууме требует большого умения и навыков.

При вакуумной перегонке рекомендуется предварительно тщательно удалить воздух, растворенный в образце. Практически для этого достаточно вакуумировать колбу с образцом перед началом нагревания. Очень вязкие жидкости следует предварительно разогреть и лишь потом откачать воздух. Откачку следует производить до тех пор, пока не прекратится выделение пузырьков.

Из-за колебаний давления, неизбежных даже при использовании маностатов, отбор фракций при ректификации в вакууме нельзя осуществлять, руководствуясь изменением температуры кипения. Поэтому чаще всего прибегают к способу, обычно применяемому при аналитической разгонке, т. е. отбирают большое количество небольших фракций. О ходе разделения можно судить только после окончания перегонки на основании физических констант или химических свойств отдельных фракций (см. стр. 255).

8. МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПЕРЕГОНКА

В органической лаборатории нередко возникает необходимость очистки веществ, которые нельзя ни перегнать при обычных условиях, так как они разлагаются при длительном нагревании, ни разделить кристаллизацией. Так, например, часто необходимо осуществить очистку фракций, полученных тем или иным хроматографическим методом, от примесей высокомолекулярных веществ, присутствие которых не позволяет провести перекристаллизацию. В таких случаях выделение чистых веществ часто удается осуществить методом молекулярной перегонки.

8.1. Теоретические основы молекулярной перегонки

Теоретические основы и практическое применение молекулярной перегонки рассмотрены в обзорах Хикмена [83], Берча и ван-Дейка [2], Перри ([19], стр. 495), Розенгарта [13], Карнея [3] и других авторов [10, 25, 119, 177]. Новейшая аппаратура описана в монографии Губен-Вейля [15] и в книге Креля [8].

Молекулярная перегонка требует высокого вакуума, при котором значительно снижается температура перегонки веществ, так как упругость паров находится в логарифмической зависимости от обратной величины абсолютной температуры. Характерной особенностью молекулярной перегонки является очень небольшое расстояние между поверхностью перегоняемого вещества и холодильником, которое должно быть меньше *средней длины свободного пробега молекулы* при данном разрежении. В табл. 25 приведены значения средней длины свободного пробега молекул газов, содержащихся в воздухе, при различном давлении. Средняя длина свободного пробега молекул органических веществ, особенно веществ с большим молекулярным весом, естественно, еще короче. Поэтому при молекулярной перегонке расстояние между поверхностью испаряемого вещества и холодильником должно составлять 0,5—2 *см*.

Таблица 25

Средняя длина свободного пробега молекул газов, содержащихся в воздухе, при различном давлении [13]

Давление, *мм рт. ст.*	Средняя длина свободного пробега, *см*
1,0	0,00562
0,1	0,0562
0,01	0,562
0,001	5,62

В условиях молекулярной перегонки большая часть молекул, оторвавшихся от поверхности жидкости, может преодолеть расстояние до поверхности холодильника только в том случае, если они не потеряют энергии поступательного движения в результате столкновений с другими молекулами. При давлении, меньшем 0,001 *мм рт. ст.*, при котором обычно проводится молекулярная перегонка, молекулы газов воздуха присутствуют в таком ничтожном количестве, что молекулы, оторвавшиеся от поверхности жидкости, могут двигаться к поверхности холодильника прямолинейно, практически без помех.

В отличие от обычной перегонки молекулярная перегонка проходит не при какой-либо определенной температуре, а в *любом интервале температур*, пока между поверхностями жидкости и холодильника существует перепад температур. Конечно, желательно, чтобы температура холодильника

была возможно ниже, а перепад температур — как можно больше. Обычно он составляет 60—100°. С увеличением температуры перегоняемой жидкости растет количество испаряющихся молекул и скорость перегонки увеличивается. Лэнгмюр ([19], стр. 501) для скорости перегонки в высоком вакууме вывел уравнение, которое в наиболее наглядной форме можно записать следующим образом:

$$W=0{,}0583P\sqrt{\frac{M}{T}}\,. \tag{8}$$

По этой формуле можно вычислить скорость испарения жидкости W с 1 *см*^{2} поверхности в граммах за 1 *сек*, если известно давление P в *мм рт. ст.*, молекулярный вес перегоняемого вещества M и абсолютная температура T. Как правило, скорость испарения, найденная по формуле (8), завышена, так как остатки газов и низкокипящих веществ, присутствующих в перегоняемом образце, препятствуют свободному движению молекул. Другим фактором, ограничивающим скорость молекулярной перегонки, является необходимость диффузии молекул перегоняемого вещества к поверхности жидкости. Скорость диффузии вследствие большой вязкости жидкости может быть очень мала. Поэтому следует ускорять диффузию, например, перемешиванием перегоняемой жидкости. Еще лучше зарекомендовала себя перегонка из падающей пленки, особенно метод, при котором обновление поверхности жидкости достигается за счет разбрызгивания под действием центробежной силы. Более подробно эти модификации молекулярной перегонки рассмотрены в разделе, посвященном описанию аппаратуры для молекулярной перегонки (стр. 274).

Отношение количеств перегнанных компонентов перегоняемой бинарной смеси при молекулярной перегонке определяется не только отношением их парциальных давлений, но также и их молекулярным весом согласно формуле:

$$W_1=\frac{p_1}{\sqrt{M_1}}\,,\quad W_2=\frac{p_2}{\sqrt{M_2}}\ldots \tag{9}$$

В этом заключается еще одно отличие молекулярной перегонки от обычной перегонки, при которой молекулярный вес практически не оказывает влияния, а относительные количества перегоняемых компонентов пропорциональны только их парциальным давлениям p_1, p_2 и т. д. Поэтому посредством молекулярной перегонки можно разделить вещества, имеющие одинаковую упругость паров, но достаточно различающиеся по молекулярным весам.

В то же время *разделительная способность* молекулярной перегонки очень невелика, так как при ее проведении никогда не устанавливается равновесие между отгоняемым паром и жидкостью. Максимальное обогащение наступает, если поверхности жидкости и конденсирующего устройства расположены возможно ближе друг к другу, если не имеют места столкновения между отгоняемыми молекулами и, наконец, если перегонка идет настолько медленно, что состав перегоняемого образца в процессе перегонки существенно не меняется [85].

Пользуясь обычной лабораторной аппаратурой при однократной молекулярной перегонке, нельзя добиться эффективности, превышающей одну теоретическую тарелку. Обычно практический результат перегонки бывает еще ниже. Более эффективного разделения можно добиться многократным повторением перегонки. В последнее время были сконструированы приборы, в которых многократная молекулярная перегонка осуществляется автоматически [37, 178]. Предложен также прибор, в котором эффективность разде-

ления повышается при помощи тонкой проволочной сетки, помещенной на пути паров перегоняемой жидкости. На сетке конденсируются менее летучие компоненты дистиллата, образуя флегму, в то время как более летучие компоненты доходят до поверхности холодильника и отбираются как дистиллат [87].

Необходимое условие для успешного проведения молекулярной перегонки состоит в том, чтобы перегоняемые вещества были достаточно устойчивы при высокой температуре. В связи с этим при молекулярной перегонке необходимо учитывать еще один фактор: *продолжительность нагревания*. По мере развития метода молекулярной перегонки все больше проявлялось стремление конструировать такие приборы, в которых перегоняемое вещество нагревалось бы возможно меньшее время (см. табл. 26 [83]).

Таблица 26

Развитие аппаратуры для молекулярной перегонки

Тип аппаратуры	Год возникновения	Толщина слоя, *мм*	Продолжительность нагревания
Лабораторная колба	1922	10—50	1—5 *час*
Технический перегонный аппарат с использованием падающей пленки	1935	1—3	2—10 *мин*
Лабораторный перегонный аппарат с использованием падающей пленки	1930	0,1—0,3	10—50 *сек*
Техническая аппаратура для центрифужной перегонки	1940	0,03—0,06	0,1—1 *сек*
Лабораторная аппаратура для центрифужной перегонки	1936	0,01—0,02	0,04—0,08 *сек*

8.2. Аппаратура для молекулярной перегонки и ее практическое проведение

А. Отгонка из колбы

Простейшее устройство типа «*охлаждающий палец*» схематически изображено на рис. 271. Прибор меньших размеров (*а*) предназначен для перегонки до 5 *г* жидкости, устройство (б) позволяет перегонять в один прием до 25 *г* жидкости [138, 139].

Образец помещают на дно внутренней трубкн, закрывают ее резиновой пробкой и удаляют растворенные газы и остаток летучих растворителей откачиванием до глубокого вакуума. Затем вместо резиновой пробки в трубку вставляют «охлаждающий палец», заполненный сухим льдом. Сосуд вновь вакуумируют (рабочее давление 0,01—0,0001 *мм рт. ст.*) и быстро нагревают, погружая его в баню. Температура бани должна быть подобрана таким образом, чтобы перегонка проходила достаточно быстро без разложения перегоняемого вещества. После окончания перегонки аппарат вынимают из бани и охлаждают под вакуумом. Дистнллат, если он твердый, соскабливают с холодильника или смывают с него растворителем.

Аналогичное неразборное устройство, снабженное трубкой для сбора дистиллата, предложили Хикмен и Сенфорд [88] (рис. 272, *а* и *б*). На рис. 273 представлена другая конструкция, предложенная позднее теми же

авторами, которая позволяет отобрать произвольное количество фракций. Кран сконструирован таким образом, что дистиллат можно либо возвращать в колбу, либо отбирать в приемник. Кран снабжен вертикальным желобком,

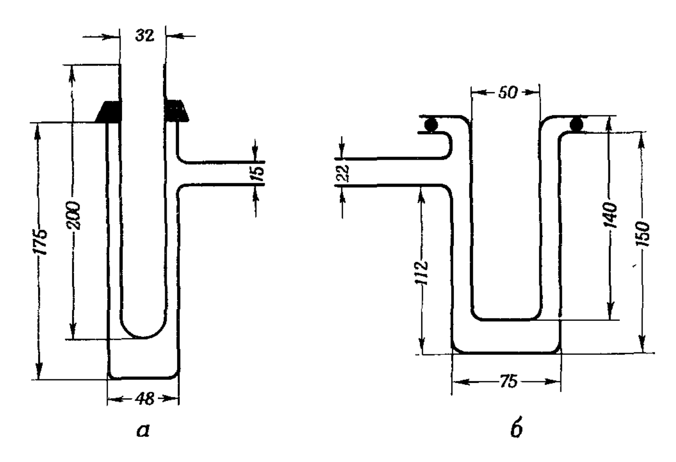


Рис. 271. Простые приборы для молекулярной перегонки.

соединяющим при соответствующем повороте трубку для отбора дистиллата с трубкой, по которой последний поступает обратно в колбу. Другой канал крана соединяет трубку для отбора дистиллата с приемником.

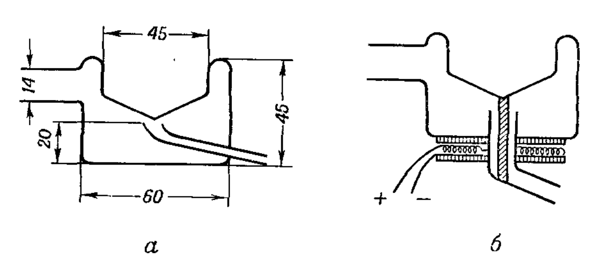


Рис. 272. Прибор Хикмена и Сенфорда для молекулярной перегонки [88].

Описан еще ряд устройств подобного типа, позволяющих, например, осуществлять отбор двух фракций [112], микроперегонку [73] и т. д.

Б. Отгонка из падающей пленки

Принцип этого метода состоит в испарении жидкости, непрерывно подаваемой на обогреваемую трубку — испаритель — и стекающей в виде тонкой равномерной пленки. Толщина пленки обычно составляет 0,1—1 *мм*. Отогнанная часть жидкости конденсируется на стенках холодильника, окружающих испаритель. Конструкции приборов для отгонки из падающей пленки обычно предусматривают периодический возврат остатка после перегонки и повторную перегонку. Таким образом, дистиллат можно разделить на ряд фракций, отогнанных при постепенно повышающейся температуре.

На рис. 274 схематически изображен прибор такого типа [84]; аналогичный прибор описан в книге Гельперина [4] (см. Розенгарт [13]).

Прибор состоит из испарителя *1*, холодильника *2*, двух сосудов для сбора остатка после перегонки и дистиллата *3* и *4*, перекачивающего насоса с магнитным управлением *5* и подогревателя *6*. Температура перегоняемого образца контролируется термометром *7*. Для измерения температуры остатка, стекающего после перегонки, служит термометр *8*, а для охлаждения стекающей жидкости — маленький водяной холодильник *9*. Отбор дистиллата регулируется краном *10*, который позволяет также объединять дистиллат с остатком после перегонки. Для измерения вакуума служит вакуумметр Пирани *11*. Вся аппаратура через вымораживающий карман *12* соединена с вакуумным агрегатом, который состоит из форвакуумного масляного насоса и из диффузионного насоса.

Перегонку проводят в такой последовательности: сначала из образца удаляют растворенные газы. Аппаратуру подключают к масляному насосу и весь образец два

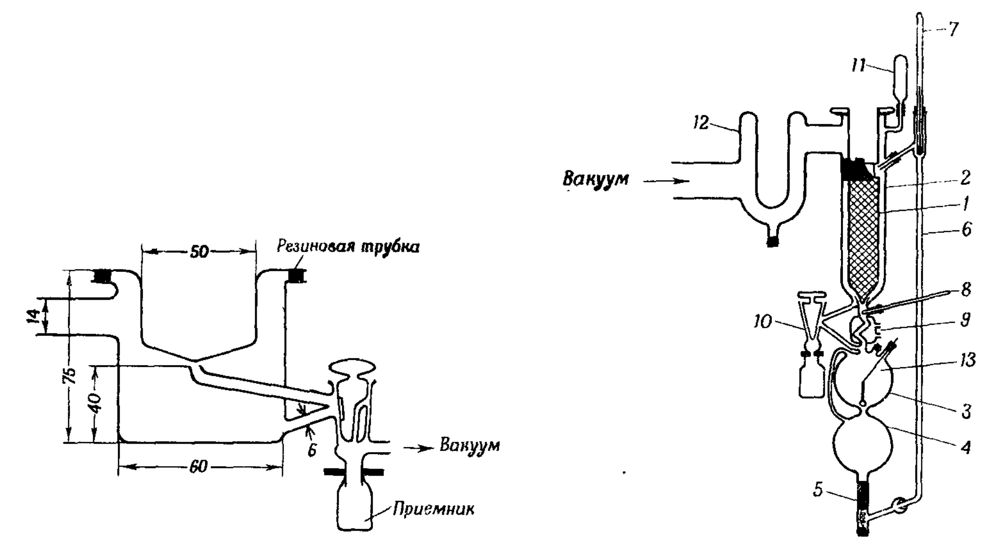


Рис. 273. Устройство для отбора большого числа фракций при молекулярной перегонке.

Рис. 274. Схема прибора для отгонки из падающей пленки.

или три раза перекачивают из сосуда *4* магнитным насосом через испаритель в сосуд *3*; клапан *13*, расположенный между обоими сосудами, позволяет задержать жидкость в верхнем сосуде и сливать ее в нижний сосуд при каждом цикле. При последнем перекачивании испаритель и подогреватель следует осторожно нагреть для более полного удаления газов.

При осуществлении самой перегонки включают диффузионный насос. Подогреватель и испаритель нагревают до температуры, при которой должна отбираться первая фракция. О достижении требуемой температуры судят по показаниям обоих термометров. Одновременно образец непрерывно циркулирует при открытом клапане *13*. Кран повернут так, чтобы дистиллат стекал обратно в перегоняемую жидкость. Цикл дистилляции начинается с закрытия клапана *13* и с поворота крана на отбор дистиллата. В течение всего процесса перегонки должна поддерживаться определенная скорость подачи жидкости. Если перегоняемая жидкость подается чересчур быстро, то стекающая пленка получится слишком толстой. Наоборот, при недостаточной работе насоса слой жидкости стекает по испарителю слишком медленно и перегоняемая смесь слишком долго находится в зоне повышенной температуры. После окончания отбора одной фракции клапан *13* открывают, и жидкость переливается в нижний сосуд. Если следующую фракцию необходимо отгонять при более высокой температуре, то испаритель нагревают и весь цикл перегонки после смены приемника повторяют.

Были сконструированы также и другие устройства этого типа [51, 137, 162]. Для перегонки небольших количеств жидкости пригоден прибор Брегера [36].

В большинстве приборов для перегонки из падающей пленки перегоняемый образец стекает по вертикальной обогреваемой трубке. Утцингер [166, 167] описал аппарат для перегонки, в котором образец стекает по наклонной поверхности.

В. Молекулярная перегонка на центробежных аппаратах

Наиболее совершенное перемешивание перегоняемой жидкости осуществляется при ее подаче на середину быстро вращающегося диска, который выполняет функцию испарителя. При этом жидкость в виде очень тонкой

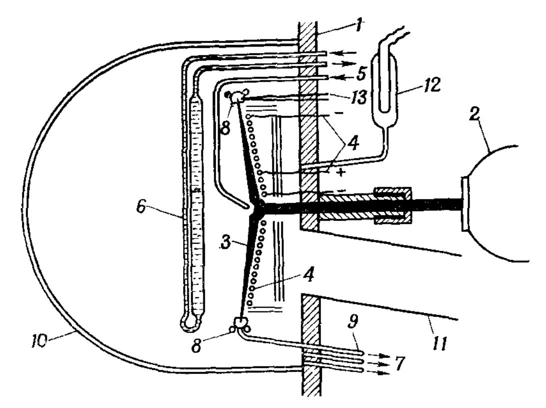


Рис. 275. Схема прибора для молекулярной перегонки иа центробежных аппаратах.

пленки движется по поверхности диска и подвергается тепловому воздействию лишь в течение доли секунды.

Схема прибора для молекулярной перегонки на центробежных аппаратах [83, 86] представлена на рис. 275.

Через металлическую пластину *1* проходит ось, приводимая в движение электромотором *2*. На ее конце укреплен вогнутый диск *3*, обогреваемый снизу электрической спиралью *4*. Перегоняемая жидкость через трубку *5* подается на центр вращающегося диска; скорость его вращения может доходить до 5000 *об/мин*. Перегоияемые пары конденсируются на холодильнике *6* и стекают в приемник по трубке *7*. Остаток после перегонки сбрасывается центробежиой силой с края диска в желобковый сборник *8*, расположениый по окружности диска, и стекает по трубке *9* в приемник. Весь прибор герметичио закрыт стекляииым колоколом *10* и через трубку *11* соедииен с источииком вакуума. Вакуум измеряют вакуумметром Пирани *12*.

Было сконструировано несколько устройств такого же типа, пригодных для использования в заводских условиях [85, 87].

Г. Многоступенчатая молекулярная перегонка

Прибор, позволяющий осуществить более эффективное разделение при молекулярной перегонке за счет орошения, описан Воллнером, Метчеттом и Левином [178]. Он схематически изображен на рис. 276.

Прибор представляет собой стекляииую трубку, виутреиияя поверхность которой снабжена рядом желобков глубииой около 3 *мм*, расположениых под углом 45° к продольной оси и удалениых друг от друга на расстоянии 25 *мм*. Эти желобки коичаются у дна трубки, где остается полоса шириной 20 *мм*. Полоса снабжена перегород-

ками высотой 2 *мм*, которые расположены на расстоянии 5 *мм* от конца каждого желобка. К нижней части прибора припаяна вертикальная трубка, предназначенная для помещения термометра, который подвешивают на припаянный изнутри стеклянный крючок.

К верхней части прибора припаяна выпускная трубка, соединенная со сборником фракций и с источником вакуума. В эту трубку и входит конец последнего самого высокого желобка. Весь прибор укреплен под углом 10° к горизонтали. Обогрев осуществляют четырьмя нагревателями с независимой регулировкой.

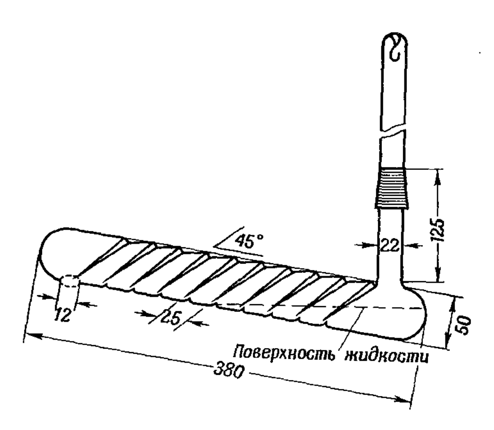


Рис. 276. Стеклянный прибор для фракционной молекулярной перегонки.

Перегонку начинают с включения вакуумного насоса и удаления из образца растворенных газов. Затем последовательно включают отдельные отопительные сегменты. Пары конденсируются на стенках благодаря наличию температурного перепада, жидкость стекает по наклонным желобкам и скапливается у перегородок. При этом до выпускной трубки доходят лишь наиболее летучие компоненты. Повышая температуру в отдельных сегментах, можно добиться последовательной отгонки всех компонентов смеси.

Д. Источники вакуума и вакуумметры

Как уже отмечалось выше, для обеспечения достаточной средней длины свободного пробега молекул перегоняемого вещества необходим глубокий вакуум. Поэтому при молекулярной перегонке применяют диффузионные насосы (ртутные или с органической жидкостью) в комбинации с другими насосами для создания форвакуума. Сборка вакуумных агрегатов, позволяющих добиться вакуума порядка 0,01—0,0001 *мм рт. ст.*, и обращение с ними описаны в гл. VI.

Для измерения вакуума такого порядка обычные манометры Маклеода непригодны. В этом случае применяют *специальные конструкции вакуумметра Маклеода*, предназначенные для измерения глубокого вакуума, а чаще — *манометр Пирани*. Устройство специальных манометров и их применение описаны на стр. 147.

8.3. Применение молекулярной перегонки

Молекулярную перегонку можно применять во всех случаях, когда обычные методы перегонки сопровождаются термическим разложением вещества. Особое значение этот метод имеет для выделения природных соединений, главным образом жирорастворимых витаминов (A, D, E),

стероидов и других неомыляемых компонентов жиров растительного и животного происхождения. Он применяется также широко для выделения некоторых продуктов из нефти (апиезоны). Следует отметить, что обычно посредством молекулярной перегонки, как правило, не удается выделить химически индивидуальных веществ. Она лишь позволяет осуществить обогащение смесей. Тем не менее молекулярная перегонка нашла широкое применение не только в лабораториях, но и в заводских масштабах.

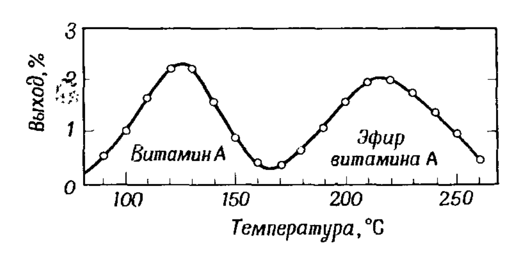


Рис. 277. «Кривая выделения» витамина А и его эфира из печени трески.

Молекулярная перегонка может быть использована при решении некоторых аналитических задач. Основываясь на этом методе, Хикмен [84] разработал способ аналитического определения веществ, заключающийся в нахождении так называемой *«кривой выделения»*, положение максимума которой при точном соблюдении определенных условий эксперимента является характеристикой данного вещества. «Кривая выделения» показывает изменение концентрации одного из компонентов перегоняемой смеси в отдельных фракциях дистиллата, полученных многократной перегонкой при равномерно возрастающей температуре. На рис. 277 изображены «кривые выделения» витамина А и его эфира из частично омыленного жира печени трески. При определенной температуре, характеристической для данного компонента, кривая достигает максимума, после чего концентрация компонента в дистиллате начинает уменьшаться. Уменьшение концентрации вызвано тем, что перегоняемая смесь постепенно обедняется этим компонентом. Ход работы по нахождению «кривой выделения», включающей многократную перегонку с тщательным соблюдением условий, описан в статье [84] (см. также [19], стр. 517).

9. АЗЕОТРОПНАЯ И ЭКСТРАКТИВНАЯ ПЕРЕГОНКИ

Необходимым условием разделения смеси веществ перегонкой является наличие разницы в температурах кипения компонентов. Если эта разница невелика (1—4°), то разделение такой смеси затруднительно, занимает много времени и требует очень эффективных колонок. Такие колонки трудно доступны, а обращение с ними требует большого навыка. Поэтому в последнее время были разработаны новые методы перегонки — азеотропная и экстрактивная перегонки, основанные на добавлении к перегоняемой смеси нового вещества, которое меняет соотношение летучестей компонентов и тем самым облегчает их разделение.

На том же принципе основана давно известная и часто применяемая в органической лаборатории перегонка с водяным паром или с парами других веществ (петролейный эфир, ртуть). Однако в целом азеотропная и осо-

бенно экстрактивная перегонки не получили широкого применения, так как правильный выбор дополнительного компонента часто представляет собой трудную задачу, решение которой требует проведения ряда предварительных опытов. Для проведения последних необходимо иметь значительное количество образца, и притом для решения каждой конкретной задачи приходится подбирать новые условия. Поэтому в лаборатории применение этих методов ограничено сравнительно немногочисленными случаями, когда выделение того или иного вещества другими способами затруднительно или не представляется возможным. Особое значение азеотропная и экстрактивная перегонки приобретают при лабораторной разработке технологических процессов выделения и очистки. Более подробный обзор этих методов можно найти в книгах Розенгарта [13] и Карнея [3] и особенно в статьях Карлсона [19] и Вудфилда [10].

9.1. Азеотропная перегонка

Как уже было указано на стр. 212, растворы, значительно отличающиеся по свойствам от идеальных, могут образовывать смеси, кипящие под определенным давлением при постоянной температуре — так называемые *азеотропные смеси*. В случае идеального раствора, подчиняющегося закону

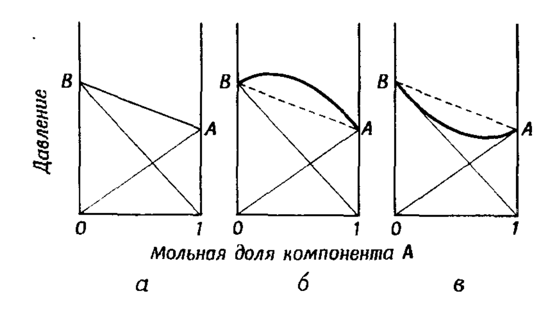


Рис. 278. Упругость паров бинарных смесей: идеального раствора (*а*), раствора со значительным положительным (*б*) и со значительным отрицательным (*в*) отклонением от закона Рауля.

Рауля, парциальное давление компонентов прямо пропорционально их молярной концентрации в смеси. Как видно из рис. 278, упругость паров такого раствора равна сумме парциальных давлений компонентов и графически изображается прямой, соединяющей точки *A* и *B*. Однако, как правило, реальные растворы жидкостей характеризуются положительным (рис. 278, *б*) или отрицательным (рис. 278, *в*) отклонением от закона Рауля. Если отклонения от закона Рауля достаточно велики, то кривая давления паров раствора имеет максимум или минимум. В первом случае при перегонке сначала отгоняется смесь постоянного состава (азеотропная смесь), имеющая наиболее низкую температуру кипения — более низкую, чем температуры кипения обоих компонентов. После отгона азеотропной смеси начнет отгоняться тот компонент, который присутствует в перегоняемой смеси в избытке по сравнению с составом азеотропной смеси. Такой азеотроп называют *минимальным*.

Во втором случае, когда кривая упругости паров раствора проходит через минимум, при перегонке сначала отгоняется компонент, присутствующий в избытке по отношению к составу смеси, кипящий при постоянной

температуре. После этого отгоняется азеотроп, имеющий минимальную упругость паров, т. е. максимальную температуру кипения («*максимальный* азеотроп»).

В настоящее время известно большое количество азеотропных смесей, из которых более 90% являются минимальными азеотропами. Их состав приводится в химической литературе в виде табличных данных (см., например, [10, 13, 61, 90, 92, 113, 153]). Были также исследованы причины образования азеотропных смесей. Силы взаимодействия молекул неидеальных растворов могут иметь как физический, так и химический характер. Согласно Эйвеллу, Гаррисону и Бергу [62], возникновение азеотропных смесей можно предсказывать, основываясь главным образом на рассмотрении способности молекул образовывать водородные связи различной прочности.

Образование и состав азеотропных смесей *в значительной степени зависят от давления*. Очень часто компоненты бинарной смеси дают азеотроп при давлении около 760 *мм рт. ст.*, однако при более низком давлении образование азеотропной смеси не наблюдается и оба компонента можно отделить друг от друга перегонкой. При давлении выше нормального состав азеотропной смеси с ростом давления постепенно меняется, и в конце концов наступает момент, когда азеотроп опять исчезает. При этом одновременно может меняться и соотношение температур кипения обоих компонентов (при низких давлениях нижекипящим является один компонент, а при повышенном давлении — второй). В качестве примера можно привести смесь метанола и ацетона [38], образующих азеотроп, который при изменении давления от 200 до 15 000 *мм рт. ст.* постепенно обогащается метанолом, причем при низком давлении нижекипящим компонентом является ацетон, а при повышенном — метанол.

Определенные затруднения, возникающие при азеотропной перегонке, связаны со *взаимной растворимостью компонентов смеси*. Если компоненты смешиваются друг с другом во всем температурном интервале перегонки, то образуется гомогенный азеотроп, состоящий из одной фазы. Полная взаимная нерастворимость компонентов смеси, например воды и насыщенного углеводорода, является другим крайним случаем, который подробно рассматривается ниже в разделе о перегонке с водяным паром. В этом случае образующийся пар имеет постоянный состав до тех пор, пока в смеси содержатся оба компонента. При этом азеотроп, естественно, состоит из двух фаз (негомогенная азеотропная смесь). Смеси жидкостей, ограниченно растворимых друг в друге, при перегонке ведут себя так же, как смеси взаимно нерастворимых жидкостей, если при температуре перегонки они состоят из двух фаз. В противном случае, т. е. при перегонке одной фазы, состоящей из двух ограниченно растворимых друг в друге жидкостей, поведение смеси также значительно отклоняется от поведения идеального раствора. Как правило, возникающая азеотропная смесь бывает негомогенной.

9.2. Выбор добавляемой жидкости при азеотропной перегонке

Необходимым условием успешного проведения азеотропной перегонки является *правильный подбор природы и количества добавляемого компонента*.

При подборе добавляемого вещества прежде всего следует пользоваться данными об известных в настоящее время азеотропных смесях, опубликованными в литературе [10, 13, 61, 90, 113, 153]. Для выделения из смеси компонента, присутствующего в небольшом количестве, при перегонке целесообразно добавлять такое вещество, которое образует с ним азеотроп с минимальной температурой кипения. При выделении из смеси преобладаю-

щего компонента можно добавить и вещество, образующее с этим компонентом азеотропную смесь с максимальной температурой кипения. В этом случае после отгонки примеси, не образующей с добавленным веществом азеотропа, в колбе остается основной компонент. Способы выделения соединений из азеотропной смеси после перегонки рассмотрены ниже. Иногда добавляемое вещество образует азеотропную смесь только с одной составляющей смеси, т. е. *действует избирательно* ([19], стр. 363). Задача максимально упрощается, если при этом перегнанный азеотроп расслаивается на две фазы, одна из которых состоит в основном из добавленного вещества, а вторая — его почти не содержит. Например, для обезвоживания концентрированной уксусной кислоты добавляют диэтиловый эфир [127], этилацетат или бутилацетат [13]. При этом по мере отгонки воды с эфиром верхний слой дистиллата возвращают в перегонную колбу, а водную фазу удаляют. Аналогично при этерификации органической кислоты спиртом (например, этиловым) в реакционную смесь добавляют углеводород (например, бензол), который при перегонке образует с водой гетерогенный азеотроп.

Однако такие простые случаи встречаются сравнительно редко. Чаще всего добавленное вещество образует с одним из компонентов смеси азеотроп с низкой температурой кипения, а с другим — высококипящую азеотропную смесь. Так, например, согласно Мейру [108], толуол можно отделить от парафиновых и нафтеновых углеводородов, кипящих при одинаковой с толуолом температуре, перегонкой с ацетонитрилом. При этом азеотропная смесь ацетонитрила с парафинами и нафтенами отгоняется при значительно более низкой температуре, чем азеотроп с толуолом [108].

Необходимым условием азеотропной перегонки является *наличие значительной разницы между температурами кипения* азеотропа и других компонентов смеси. Для этого температура кипения добавляемой жидкости должна быть как можно ближе к температуре кипения того компонента смеси, который хотят выделить. Например, при добавлении метанола или этанола к углеводородам парафинового ряда образуется азеотроп, кипящий на 16° ниже температуры кипения чистых углеводородов при условии, если температура кипения спирта практически одинакова с температурой кипения углеводородов. С увеличением разницы в температурах кипения компонентов азеотропа понижение температуры кипения азеотропной смеси становится меньше. При разнице в температурах кипения спирта и углеводородов в $\pm 30°$ температура кипения азеотропа снижается лишь на 5° ([19], стр. 363).

В отличие от перегонки в заводских условиях при лабораторной перегонке значительное содержание добавляемой жидкости в азеотропе не вызывает затруднений. Если задержка используемой колонки относительно велика, то образование азеотропа с высоким содержанием добавленной жидкости способствует более полному выделению искомого компонента (см. разд. «Задержка колонки», стр. 226).

Очень существенным фактором при выборе добавляемого вещества является *возможность его удаления из дистиллата*. Известно несколько способов разделения компонентов азеотропной смеси ([19], стр. 366). Выше уже был приведен пример хорошего разделения за счет образования двух фаз. Часто охлаждение способствует расслаиванию дистиллата.

Иногда разделения фаз можно добиться за счет добавления третьего компонента, например минеральных солей (NaCl, $CaCl_2$ и т. д.). Эта операция носит название *высаливания*. В других случаях *добавляют небольшое количество легколетучего углеводорода парафинового ряда* (например, для разделения азеотропа вода — метилэтилкетон).

Добавленное вещество можно удалить из дистиллата и *химическим путем*. Органические кислоты или фенолы взбалтывают со щелочью и таким образом отделяют их от нейтральных продуктов (углеводородов и т. д.); аналогично амины удаляют при помощи минеральных кислот.

Иногда компоненты азеотропа удается *разделить экстракцией*. Спирты можно отделить от углеводородов разбавлением смеси водой и многократным промыванием органического слоя водой. В других случаях добавленное вещество извлекают диэтиловым эфиром.

Наконец, для *разделения компонентов азеотропа можно прибегнуть к еще одной азеотропной перегонке* с другим добавленным веществом, которое образует с исходным азеотропом легко разделяющуюся азеотропную смесь.

Если известен состав перегоняемой смеси и состав образующегося азеотропа, то требуемое количество добавляемого вещества можно определить посредством стехиометрических вычислений. Вещество добавляют в количестве, несколько превышающем расчетное. При образовании азеотропа с минимальной температурой кипения перегонка протекает в такой последовательности: сначала отгоняется компонент или компоненты, образующие низкокипящий азеотроп, причем отгоняющаяся смесь ведет себя как индивидуальное химическое вещество с летучестью, равной летучести азеотропа; затем отгоняется компонент или компоненты, которые образуют азеотроп с более высокой температурой кипения, или компоненты, вообще не образующие азеотропа с добавленным веществом.

Если состав перегоняемой смеси неизвестен, то в лабораторных условиях оптимальное количество добавляемого вещества определяют эмпирическим подбором. Если в процессе перегонки окажется, что было добавлено недостаточно вещества, то перегонку прекращают, добавляют новую порцию вещества и после установления равновесия в ректификационной колонке процесс перегонки продолжают.

9.3. Аппаратура для азеотропной перегонки и ее проведение

Азеотропная перегонка широко применяется в лабораторной практике, например при *обезвоживании растворителей*, *азеотропной этерификации* и т. д. При этом обычно пользуются простой насадкой, изображенной на рис. 279, *а*. Водную фазу собирают в калиброванную делительную воронку и спускают ее периодически через кран. Такую насадку можно присоединять непосредственно к перегонной колбе. В тех случаях, когда азеотроп необходимо более тщательно отделить от остальных компонентов смеси, насадку используют в качестве головки колонки. Иногда для разделения обеих фаз требуется интенсивное охлаждение. В этом случае целесообразнее применять насадку, изображенную на рис. 279, *б*.

При *азеотропной этерификации* смесь нелетучей или малолетучей кислоты кипятят с соответствующим спиртом (например, этанолом) и некоторым количеством бензола. Образующаяся в результате реакции вода непрерывно отгоняется в виде тройной азеотропной смеси (74,1% бензола, 18,5% этанола, 7,4% воды), которая имеет более низкую температуру кипения, чем любой из компонентов смеси. Азеотроп при достаточном охлаждении образует два слоя, из которых нижний содержит около 40% воды (количество воды колеблется в зависимости от температуры). Процесс этерификации может осложниться участием образующегося летучего сложного эфира в образовании азеотропных смесей.

В промышленности азеотропную перегонку, как правило, проводят *непрерывным способом*. В лабораторной практике этот способ перегонки применяют очень редко, и его описание выходит за рамки настоящей книги.

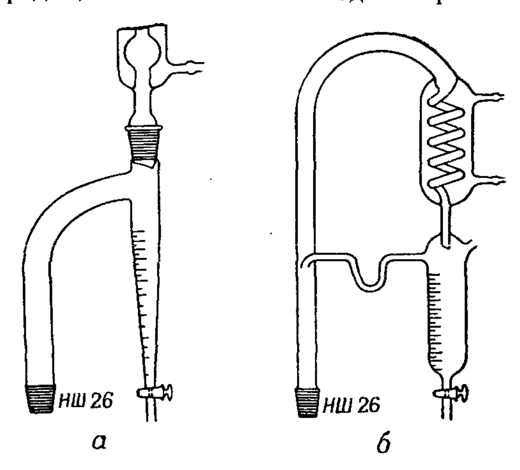


Рис. 279. Насадки для азеотропной перегонки.

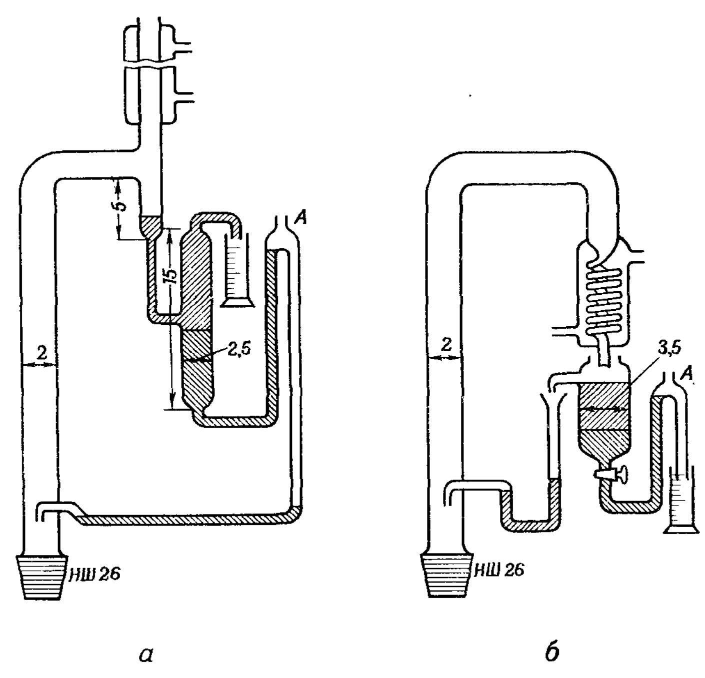


Рис. 280. Схема прибора для разделения фаз при азеотропной перегонке (размеры в сантиметрах).

Некоторые сведения по этому вопросу можно почерпнуть в статье Карлсона [19], а также в работе [155].

В лабораторном масштабе азеотропную перегонку бинарных или более сложных смесей можно осуществить на обычной аппаратуре для фракционной перегонки. В случае гомогенного азеотропа ход процесса ничем не отли-

чается от обычной перегонки. Единственное различие заключается в том, что при азеотропной перегонке в перегонную колбу, кроме перегоняемой смеси, добавляют вещество, образующее с одним из компонентов смеси азеотроп. О ходе перегонки азеотропов и фракций, не содержащих добавленного вещества, судят по изменению физических констант. Как правило, при азеотропной перегонке величины этих констант изменяются в широком диапазоне.

Более сложная ситуация возникает при образовании негомогенного азеотропа. Если добавляемое вещество концентрируется в верхнем слое дистиллата, то можно с успехом применять некоторые типы головок (см., например, рис. 238), позволяющие отбирать нижний слой. Если расслаивание дистиллата наступает только при охлаждении, то отбирают сразу обе фазы, которые затем расслаиваются уже в приемнике после соответствующего охлаждения.

При образовании негомогенного азеотропа часто применяют устройство, позволяющее непрерывно возвращать один из слоев на колонку. На рис. 280, *а* представлена схема прибора, возвращающего в колонку нижний слой дистиллата, а на рис. 280, *б* — схема прибора, позволяющего возвращать верхний слой. Трубку, по которой пары поступают из колонки в холодильник, в обоих случаях тщательно термоизолируют или подогревают при помощи электрического нагревателя. Положение границы фаз зависит от соотношения их плотностей; его можно регулировать, снижая или повышая высоту сливной трубки *A*. Сливную трубку присоединяют к прибору гибким шлангом из материала, устойчивого к действию перегоняемых жидкостей (винидур, неопрен, каучук и т. д.).

9.4. Перегонка с водяным паром

В органической химии перегонку с водяным паром применяют для выделения, очистки или разделения веществ, мало растворимых в воде (или легко отделяющихся от воды) и обладающих значительной упругостью паров при температуре кипения воды. Перегонка с водяным паром позволяет отгонять вещества, которые при обычной перегонке в той или иной степени разлагаются.

Как уже отмечалось в разделе, посвященном азеотропной перегонке, при перегонке смеси двух жидкостей, образующих азеотроп, суммарная упругость паров перегоняемой смеси определяется суммой упругости паров компонентов при температуре кипения смеси. Вследствие этого температура кипения при азеотропной перегонке с водой всегда ниже температуры кипения воды при данном давлении.

Зная упругость паров данного вещества при температуре кипения его смеси с водой (p_A) и его молекулярный вес (M_A), можно вычислить состав образующегося азеотропа из соотношения

$$\frac{W_A}{W_{H_2O}} = \frac{p_A \cdot M_A}{p_{H_2O} \cdot 18{,}016}, \qquad (10)$$

где W_A/W_{H_2O} — весовые количества вещества и воды, а p_{H_2O} — упругость паров воды при температуре кипения рассматриваемой смеси.

Вместо водяного пара можно применять и пары других веществ, обладающих следующими свойствами: малой взаимной растворимостью с выделяемым веществом, упругостью паров, близкой к парам воды, и низким молекулярным весом. В качестве таких веществ применялись, например,

высококипящие фракции нефти, ртуть и т. д., причем не обязательно, чтобы используемое вещество было непременно жидкостью.

Перегонку с водяным паром можно осуществлять как при атмосферном давлении, так и в вакууме. Подводимый пар должен быть насыщен или перегрет. Перегретый водяной пар позволяет отгонять вещества с довольно низкой упругостью паров. Такие вещества с насыщенным водяным паром отгонялись бы слишком медленно.

Прибор для перегонки с водяным паром изображен на рис. 281, *а*. Он состоит из парообразователя, трубки, по которой пар поступает в колбу, перегонной колбы и холодильника. В качестве парообразователя может служить круглая или плоскодонная колба, а также колба Эрленмейера. Для получения большего количества водяного пара применяют металлические,

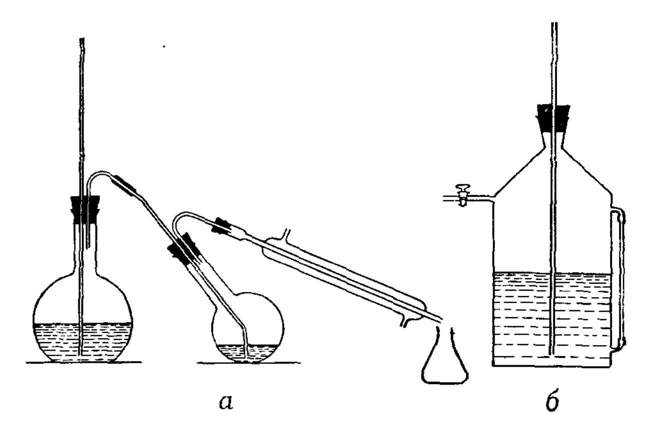


Рис. 281. Прибор для перегонки с водяным паром.

лучше всего медные, колбы или сосуды, снабженные водомерной трубкой (см. рис. 281, *б*). Парообразователь должен быть снабжен доходящей почти до самого дна предохранительной трубкой, через которую при охлаждении парообразователя может поступать воздух. Чтобы избежать значительного увеличения объема перегоняемой жидкости за счет конденсации водяных паров, между парообразователем и перегонной колбой иногда помещают водоотделитель. В большинстве случаев более целесообразно подогревать перегонную колбу, следя за тем, чтобы содержимое колбы имело постоянный объем. Во избежание переброса перегоняемой жидкости в приемник перегонную колбу следует располагать наклонно, как показано на рис. 281, *а*. Трубка, по которой пар поступает в колбу, должна доходить почти до самого ее дна, что позволяет наиболее экономно расходовать водяной пар. Для равномерного распределения водяного пара в перегоняемой жидкости конец трубки снабжают крупнопористым стеклянным фильтром.

Для перегонки небольших количеств хорошо зарекомендовал себя прибор, изображенный на рис. 282 [135]. Специальный прибор для аналитического определения эфирных масел методом «микрогидродистилляции» описан Мелихаром [114].

Перегонку небольшого количества сравнительно легколетучего вещества можно осуществлять непосредственно из колбы, в которую помещают смесь вещества с достаточным количеством воды. Однако количественное выделение вещества, отгоняемого с водой (особенно для аналитических целей), из сравнительно большого количества воды чрезвычайно неудобно.

Поэтому был сконструирован ряд приборов, обеспечивающих автоматическое возвращение воды, отделенной от органической фазы, в перегонную колбу и позволяющих таким образом ограничить объем воды до минимума. На рис. 283 изображены два прибора такого типа, применяемые главным образом для определения содержания эфирных масел в различных материалах. Первый из них (рис. 283, *а*) предназначен для выделения продукта более легкого, чем вода. Второй (рис. 283, *б*) используют при работе с жидкостями тяжелее воды [45].

Для перегонки с водяным паром в вакууме можно пользоваться прибором, аналогичным изображенному на рис. 281, *а*. При этом резиновый

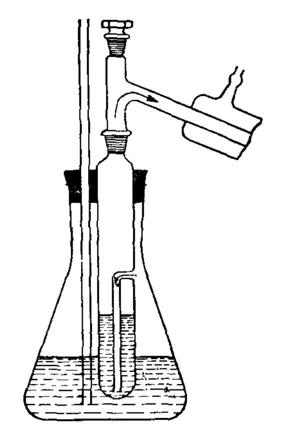


Рис. 282. Прибор для перегонки небольших количеств вещества с водяным паром.

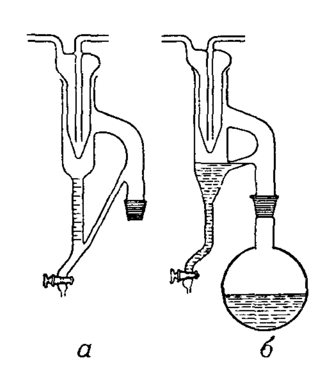


Рис. 283. Насадка Клевенджера [45] для перегонки с водяным паром и разделения фаз.

а — для жидкости легче воды; *б* — для жидкости тяжелее воды.

шланг между парообразователем и перегонной колбой должен быть снабжен винтовым зажимом, при помощи которого можно регулировать расход водяного пара. Пар из парообразователя следует отводить через Т-образную трубку, один конец которой соединен с перегонной колбой, а другой остается открытым для отвода избыточного пара. В другом варианте прибора для перегонки с водяным паром в вакууме парообразователь (круглодонную колбу) присоединяют к вакуумной линии и вместо предохранительной трубки помещают в него тонкий капилляр. В этом случае парообразователь одновременно является перегонной колбой.

При перегонке с перегретым водяным паром между источником пара и перегонной колбой включают *пароперегреватель*. В качестве пароперегревателя используют спиральную металлическую трубку (лучше всего медную), изображенную на рис. 66. Пароперегреватель нагревают пламенем горелки или на соответствующей бане. Перегретый пар поступает в перегонную колбу через металлическую трубку (резиновые шланги под действием перегретого пара быстро выходят из строя).

При перегонке с водяным паром иногда образуются устойчивые эмульсии. В этом случае продукт можно выделить, например, высаливанием или экстрагированием органическим растворителем. Таким же образом из дистиллата выделяют вещества, заметно растворимые в воде. Многие вещества при перегонке с водяным паром кристаллизуются в холодильнике. Кристал-

лы целесообразно расплавить в процессе перегонки, прекращая временно подачу охлаждающей воды (этот способ предпочтительнее, чем механическая очистка проволокой и т. д.). Если температура плавления перегоняемого вещества выше температуры пара, то следует использовать достаточно широкий холодильник или же конденсировать пары в колбе, охлаждаемой снаружи водой. После окончания перегонки вещество извлекают из холодильника растворителем, из которого оно хорошо кристаллизуется. В большинстве случаев использование достаточно перегретого пара позволяет избежать всех этих трудоемких операций. О конце перегонки с водяным паром веществ, нерастворимых в воде, судят по отгону чистой воды, не содержащей маслообразных или твердых примесей. При перегонке с водяным паром веществ, смешивающихся с водой, о ходе перегонки судят по физическим, химическим или другим свойствам дистиллата.

Следует отметить, что перегонка с водяным паром в некоторых случаях позволяет добиться и хорошего разделения смеси веществ. Известным классическим примером является метод разделения *о*-, *м*- и *п*-нитрофенолов, основанный на том, что *о*-нитрофенол вследствие образования водородных связей отгоняется гораздо легче, чем его изомеры.

9.5. Экстрактивная перегонка

Экстрактивную перегонку используют в лаборатории еще реже, чем азеотропную перегонку, и практически применяют лишь при разработке методик для промышленных процессов. Вместе с тем этот метод находит широкое применение в промышленности, например при выделении чистых компонентов из нефти и продуктов ее переработки. При помощи этого метода можно выделить пропан, пропилен, *н*-бутан, изобутан, *н*-пентан, изопентан, смесь гексанов, циклогексан, бензол, толуол и т. д. Детальное описание теории экстрактивной перегонки и соответствующей аппаратуры дано в книге Розенгарта [13], в статьях Карлсона [19], Здобникова и Вудфильда [10] и других авторов [46, 155].

При экстрактивной перегонке летучесть одного из компонентов смеси изменяют, добавляя третье вещество, гораздо менее летучее, чем компоненты смеси, и не образующее с ними азеотропов. Добавляемую жидкость подают в верхнюю часть колонки с тем, чтобы ее концентрация была приблизительно постоянной по всей длине колонки. Она действует преимущественно как растворитель одного из компонентов смеси, что вызывает значительное снижение упругости паров этого компонента.

Действие добавляемого растворителя наглядно видно из графика, представленного на рис. 284. На рисунке изображены диаграммы равновесного состояния паровой и жидкой фаз бинарной смеси метилциклогексана и толуола (кривая *А*) и диаграмма равновесного состояния той же смеси в присутствии 55% анилина (кривая *Б*) [46]. Влияние добавляемого растворителя особенно сильно сказывается при фракционировании смесей с высоким содержанием циклогексана, разделить которые методом дробной перегонки было бы исключительно трудно. Экстрактивная перегонка в этом случае дает возможность выделить практически весь метилциклогексан на сравнительно малоэффективной колонке [52].

Выбор подходящего растворителя для экстрактивной перегонки — задача еще более сложная, чем в случае азеотропной перегонки. Если в литературе отсутствуют сведения о подходящих растворителях для данного конкретного случая, то возникает необходимость в проведении ряда ориентировочных экспериментов, в ходе которых выбирают растворитель, макси-

мально увеличивающий относительную летучесть данной смеси ([19], стр. 341). Выбранный растворитель должен иметь значительно более высокую температуру кипения, чем наиболее высококипящий компонент смеси, а при добавлении его к разделяемой смеси должен образовать раствор, значительно отличающийся от идеального. Растворитель должен хорошо смешиваться с разделяемой смесью, чтобы во время перегонки не наступало

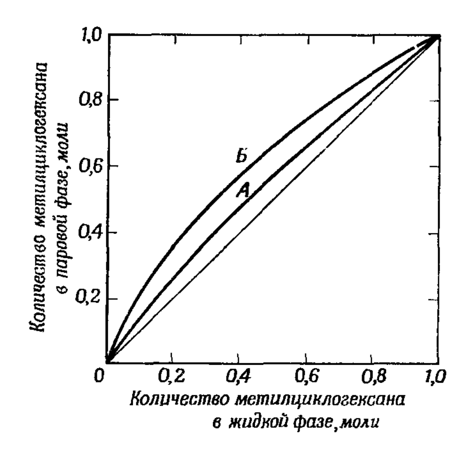


Рис. 284. Равновесный состав паровой и жидкой фаз смеси метилциклогексана и толуола.

А — без добавления анилина; *Б* — в присутствии 55% анилина.

расслаивание фаз. В процессе перегонки и последующей обработки дистиллата добавленный растворитель не должен химически изменяться, реагировать с компонентами смеси или образовывать с ними азеотропную смесь. Образование азеотропа маловероятно, если температура кипения добавленного растворителя превышает температуру кипения компонентов более чем на 50°.

В простейшем случае экстрактивную перегонку можно осуществить, прикапывая растворитель в колонку (например, через трубку для термометра) из капельной воронки. Значительно эффективнее приборы, предусматривающие циркуляцию используемого растворителя в процессе перегонки. Часто применяют еще более сложные устройства для непрерывной перегонки ([19], стр. 341). Сборку подобных приборов в лаборатории из взаимозаменяемых стандартных элементов описал Стейдж [155].

10. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПЕРЕГОНКА

Границей между *низкотемпературной* и обычной (высокотемпературной) *перегонкой* можно считать температуру 25°. Для конденсирования паров веществ, температуры кипения которых лежат выше этой температуры, пригодны водяные или воздушные холодильники. В случае веществ, кипящих ниже 25°, необходимо более глубокое охлаждение. Это обстоятельство требует введения некоторых изменений в аппаратуру для перегонки, особенно в систему охлаждения.

19 Заказ № 207

10.1. Теория низкотемпературной перегонки

Поскольку по своей физической сущности (испарение и конденсация паров) низкотемпературная перегонка не отличается от обычной перегонки, к ней приложимо большинство теоретических зависимостей, найденных для обычной перегонки. Поэтому настоящий раздел посвящен исключительно практической (аппаратурной) стороне перегонки.

10.2. Аппаратура. Перегонные колбы

Низкотемпературная перегонка, как правило, осуществляется на колонках. Прибор для низкотемпературной перегонки состоит из перегонной колбы, колонки, головки колонки и приемника.

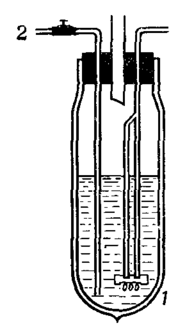


Рис. 285. Перегонная колба.

1 — спираль нагревателя; 2 — трубка для наполнения колбы.

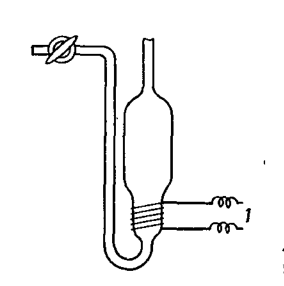


Рис. 286. Перегонная колба.

1 — спираль нагревателя.

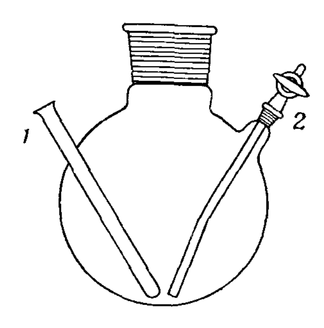


Рис. 287. Перегонная колба.

1 — гильза термометра; 2 — трубка для наполнения колбы.

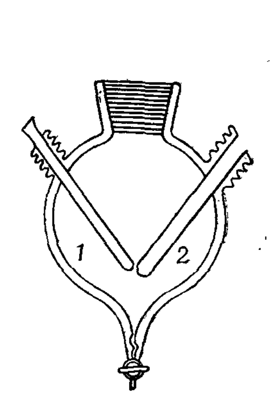


Рис. 288. Перегонная колба с эвакуированной рубашкой.

1 — гильза термометра; 2 — гильза нагревателя.

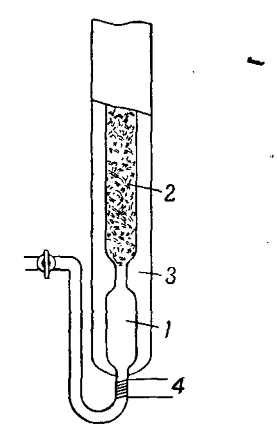


Рис. 289. Колба с колонкой.

1 — сосуд для кипячения; 2 — насадка колонки; 3 — эвакуированная рубашка; 4 — спираль нагревателя.

При введении низкокипящей жидкости в перегонную колбу в парообразном состоянии применяют типы колб [43, 112, 115], изображенные на рис. 285—287. Иногда перегонную колбу или весь прибор снабжают вакуумированной теплоизоляционной рубашкой (рис. 288 и 289) [11,2 115].

Однако чаще всего используют обычные перегонные колбы, соединяемые с колонкой при помощи пробок или шлифов (рис. 287).

10.3. Колонки и насадки

При низкотемпературной перегонке можно использовать все обычные типы колонок, употребляемые для нормальной перегонки (стр. 236), за исключением колпачковых колонок. Полая трубка представляет собой малоэффективную колонку, но та же трубка со спиралевидной насадкой (рис. 246), уже дает хорошие результаты. Для разделения смеси бутиленов достаточно колонки длиной 3—5 *м* и диаметром 5 *мм* со спиралью в 30—40 витков [43, 125].

Значительно чаще работают с насыпными колонками. Относительная эффективность отдельных типов насадок примерно такая же, как и при обычной перегонке. Часто употребляемая *насадка Фенске* [59, 152] приблизительно в 2 раза эффективнее насадки из *колец Рашига* [152].

Наиболее эффективным типом колонок для низкотемпературной перегонки являются колонки со спиральными насадками (см. рис. 246).

Оптимальные результаты были получены при использовании *насадки Подбильняка* («Хели-Грид») [112], изготовленной из двойной спирали и имеющей прямоугольное сечение. Насадку помещают в виде простой или двойной спирали в пространстве между внутренними стенками колонки [115] (рис. 247). Эта насадка облегчает контакт между парами и стекающей жидкостью даже в том случае, когда колонка не расположена строго вертикально. В такой колонке высота, эквивалентная теоретической тарелке, меньше 0,5 *см*.

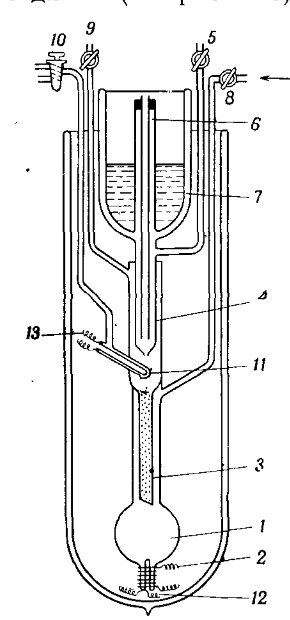


Рис. 290. Колонка для низкотемпературной перегонки.

Прибор состоит из перегонной колбы *1*, обогреваемой спиралью *2*. В горло колбы вставлена колонка *3*, снабженная дефлегматором *4*. Дефлегматор охлаждают током воздуха, который просасывается при помощи водоструйного насоса, присоединяемого к трубке *5* посредством медной трубки *6*, помещенной в холодильник *7* с жидким воздухом. Перегоняемую жидкость наливают в охлажденный прибор через трубку *8* при открытом кране *9*. Продукт перегонки отводится через трубку *10*, снабженную гильзой *11* для термопары и соединенную с приемником. Температуру в колбе измеряют при помощи термопары *12*, а температуру паров — термопарой *13*. Весь прибор погружен в сосуд Дьюара.

10.4. Термоизоляция

Поскольку перегонка наиболее эффективно протекает в *адиабатических условиях*, колонка для низкотемпературной перегонки должна быть хорошо изолирована асбестовым шнуром, ватой или другим изоляционным материалом. Изоляционная оболочка из пробки [26] имеет очень большой объем, поэтому обычно предпочитают изоляционные рубашки, эвакуированные до остаточного давления порядка 10^{-8} *мм рт. ст.* Рубашка должна иметь две вертикальные непосеребренные полоски, расположенные одна против другой для того, чтобы можно было видеть насадку колонки. Изоляционные вакуумные рубашки большой длины снабжают дилатометрическим швом [43] (рис. 242).

В случае небольших колонок достигается очень хорошая термоизоляция, если поместить их в *сосуды Дьюара* [132] (рис. 290).

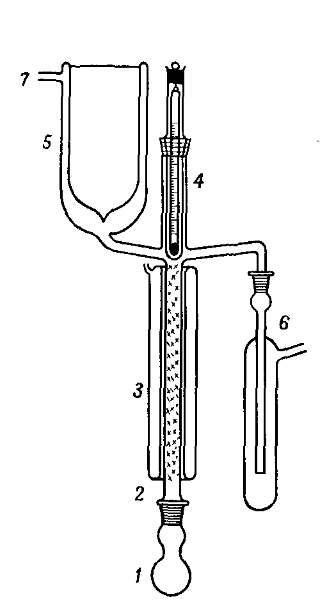


Рис. 291. Колонка для низкотемпературной перегонки с головкой частичной конденсации.

1 — перегонная колба; *2* — колонка; *3* — эвакуированная рубашка; *4* — гильза термометра; *5* — дефлегматор; *6* — приемник; *7* — отвод к насосу.

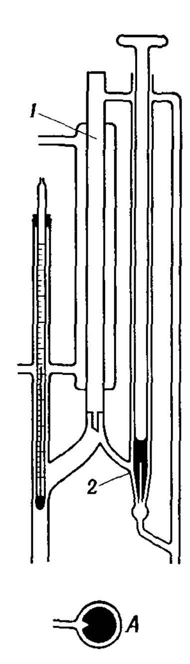


Рис. 292. Головка колонки, позволяющая регулировать флегмовое число.

1 — дефлегматор; *2* — пришлифованный клапан. *А* — разрез клапана.

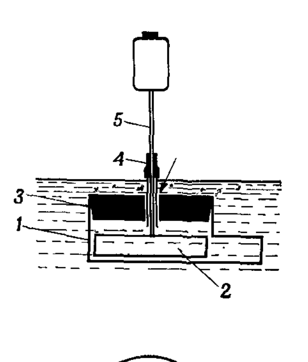




Рис. 293. Центробежный насос.

1 — корпус насоса; *2* — лопатки; *3* — резиновая пробка; *4* — уплотнение из резиновой трубки; *5* — соединение вала с мотором.

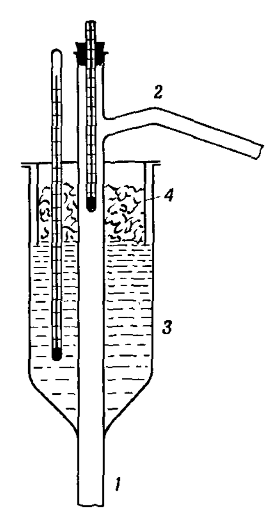


Рис. 294. Дефлегматор, погруженный в баню с сухим льдом.

1 — колонка; *2* — отводная трубка; *3* — охлаждающая баня; *4* — куски сухого льда.

Подобным образом можно изолировать и большие колонки, поместив их внутрь посеребренной эвакуированной рубашки (рис. 291). Наиболее совершенные колонки снабжаются посеребренной рубашкой, закрывающей также и перегонную колбу [112] (рис. 289).

10.5. Охлаждающие устройства

Пары перегоняемой жидкости конденсируются в *головке колонки.* Головка состоит из холодильника и приспособлений для отбора фракций. Конструкция головки определяется в основном способом отбора дистиллата и его температурой кипения, а иногда и его температурой плавления.

При перегонке жидкостей, кипящих в интервале температур 0—35°, применяют головку, изображенную на рис. 292 [131].

Дефлегматор охлаждают ледяной водой или охлаждающей смесью [25, 91, 131]. Циркуляцию охлаждающей жидкости удобно осуществлять при помощи небольшого центробежного насоса [25], приводимого в движение обычным лабораторным моторчиком (рис. 293).

При перегонке жидкостей, кипящих ниже 0°, необходимо пользоваться более эффективными охлаждающими агентами — *сухим льдом* (—80°), *жидким воздухом* (—190°) или *жидким азотом* (—195°)— и специальными головками. Их конструкция зависит от того, в каком виде отбирают дистиллат: в парообразном (частичная конденсация) или жидком (полная конденсация).

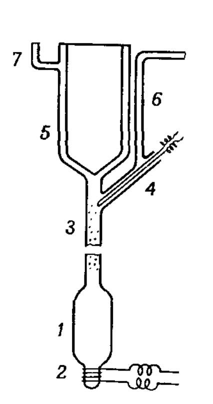


Рис. 295. Колонка с головкой частичной конденсации.

1 — перегонная колба; 2 — спираль нагревателя; 3 — колонка; 4—термопара; 5 — дефлегматор; 6 — отводная трубка; 7 — отвод к насосу.

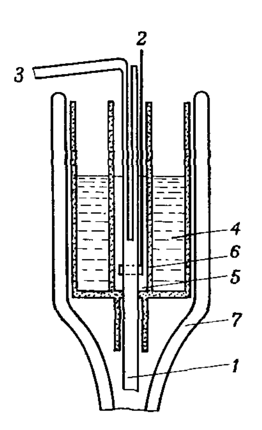


Рис. 296. Головка колонки, снабженная двумя охлаждающими банями.

1 — колонка; 2 — гильза термометра; 3 — отводная трубка; 4 — баня с сухим льдом; 5 — баня с жидким теплоносителем; 6— мешалка; 7 — эвакуированная рубашка.

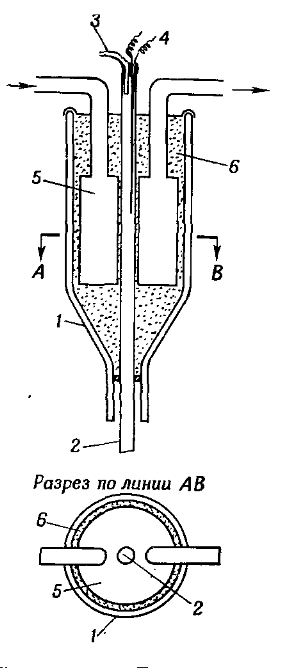


Рис. 297. Головка колонки.

1— сосуд Дьюара; 2 — колонка; 3 — отвод к насосу; 4 — термопара; 5 — холодильник с жидким воздухом; 6 — изоляция из асбеста и стеклянной ваты.

При использовании головок *частичной конденсации* дистиллат отбирают либо перед дефлегматором, либо за ним. Соотношение между количеством отбираемого продукта и количеством конденсата, стекающего обратно в колонку (*флегмовое число*), регулируют интенсивностью нагревания пере-

гонной колбы и интенсивностью охлаждения дефлегматора. Колонки с головками частичной конденсации, изображенные на рис. 294—299, отличаются друг от друга способом охлаждения.

Головки, изображенные на рис. 294 [43] и 295 [122, 131], охлаждают смесью спирта или ацетона с сухим льдом.

Головка, изображенная на рис. 296 [82], снабжена двумя охлаждающими банями. Жидкость во внутреннем сосуде служит проводником тепла между колонкой и внешней охлаждающей баней с жидким воздухом. Интенсивность охлаждения зависит от количества приливаемого жидкого воздуха.

Головки колонок, изображенные на рис. 297 и 298 [113, 114], тоже охлаждают жидким воздухом. Теплообмен между колонкой и охлаждающей баней осуществляется в первом случае через асбестовую прокладку, во втором — через медную спираль и воздушную прослойку. Обе конструкции характеризуются очень плохой теплопроводностью.

Для глубокого охлаждения паров пригодна головка колонки, в которой охлаждающая жидкость испаряется в токе газа (рис. 299).

Более удобны головки *полной конденсации* (рис. 300—302), в которых конденсируется вся жидкость, поступающая в верхнюю часть колонки.

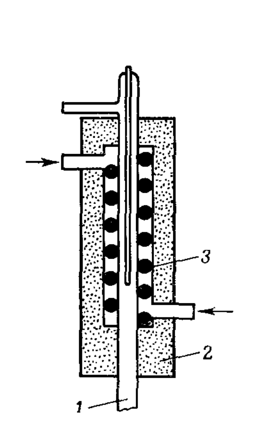


Рис. 298. Головка колонки.

1 — колонка; 2 — медная спираль; 3 — термоизоляция.

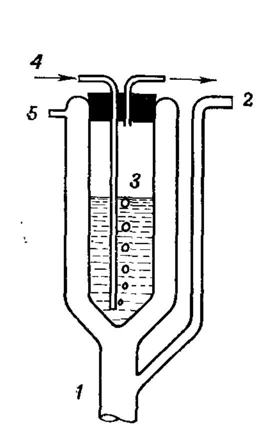


Рис. 299. Головка колонки для глубокого охлаждения паров.

1 — колонка; 2 — выводная трубка для дистиллата; 3 — дефлегматор со смесью сухого льда и спирта или с жидким воздухом; 4 — ток воздуха или газа; 5 — отвод к насосу.

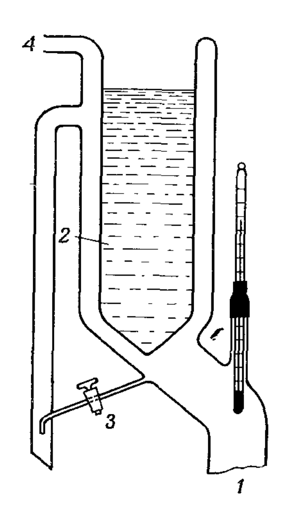


Рис. 300. Головка полной конденсации.

1 — колонка; 2 — дефлегматор; 3 — кран для регулирования флегмового числа; 4 — отвод к насосу.

Часть конденсата отбирают, а остальную часть возвращают в колонку в виде флегмы. Преимуществом таких головок является легкость регулирования флегмового числа (см. ниже).

Головка, изображенная на рис. 292, пригодна для колонок, на которых осуществляют перегонку жидкостей, кипящих около 0° или немного ниже. Головка снабжена проточным холодильником; флегмовое число регулируется пришлифованным стеклянным вентилем. Более универсальна головка,

показанная на рис. 300, ее можно охлаждать сухим льдом или жидким воздухом, а отбор дистиллата головки регулируют при помощи крана.

Еще точнее регулировать отбор дистиллата позволяют дефлегматоры с постоянным флегмовым числом (рис. 301) [90]. Отношение количества флегмовой жидкости к количеству дистиллата остается неизменным, благодаря тому что в приемник собирается конденсат, стекающий с определенной части охлаждающей поверхности дефлегматора. Конденсат, стекающий с остальной части поверхности дефлегматора, поступает на орошение колонки. В дефлегматоре, изображенном на рис. 302 [90], в качестве дистиллата отбирается конденсат, стекающий с «охлаждающего пальца», в то время как конденсат, образующийся на внутренней поверхности дефлегматора, возвращается в колонку.

Более удобны дефлегматоры, позволяющие не только поддерживать постоянное флегмовое число, но и регулировать его в определенных пределах. Флегмовое число изменяют поворотом верхней части дефлегматора,

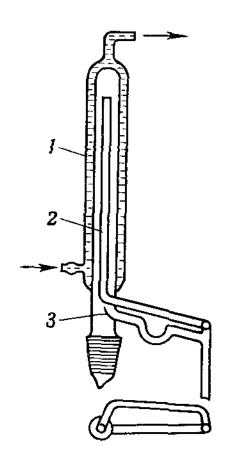


Рис. 301. Головка колонки с постоянным флегмовым числом.

1 — холодильник; *2* — отвод к насосу; *3* — место отбора дистиллата.

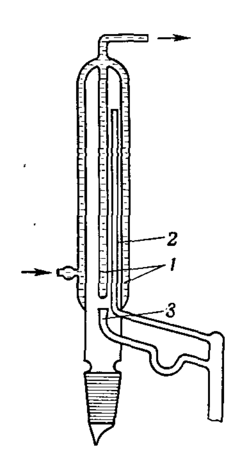


Рис. 302. Головка колонки с постоянным флегмовым числом.

1 — холодильник; *2* — отвод к насосу; *3* — место отбора дистиллата.

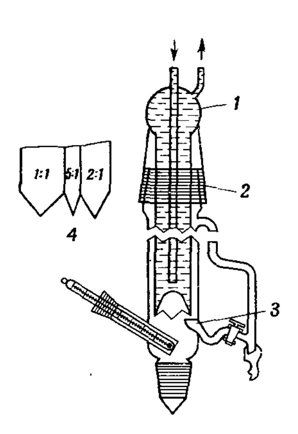


Рис. 303. Головка колонки с переменным флегмовым числом.

1 — холодильник; *2* — пришлифованная шляпка; *3* — место отбора дистиллата; *4* — развертка охлаждающей поверхности холодильника.

соединенной при помощи шлифа с его корпусом. Дефлегматоры такой конструкции [20, 157], однако, мало пригодны для низкотемпературной перегонки, так как при низкой температуре смазка шлифа затвердевает и затрудняет его вращение.

Этот недостаток устранен у дефлегматора, изображенного на рис. 303 [99]. Вогнутое дно «охлаждающего пальца» *1* дефлегматора снабжено тремя лепестками *4*, по которым конденсат стекает в приемную трубку *3*. Площади этих лепестков различны. Поэтому, поворачивая на шлифе холодильник дефлегматора, можно переходить от одного постоянного флегмового числа к другому. Поскольку шлиф *2* не находится непосредственно в холодной зоне, его смазка не твердеет. В зависимости от конструкции холодильника для охлаждения применяют сухой лед, жидкий воздух или принудительную циркуляцию.

Флегмовое число удобнее всего регулировать вентилем или клапаном с электромагнитным управлением (рис. 241).

10.6. Приемники

При отборе газообразного дистиллата в качестве приемников используют вакуумированные сосуды или сосуды с жидкостными затворами.

Если газообразный продукт перегонки необходимо сразу сконденсировать, то используют приемник, изображенный на рис. 304 [43]. Такой

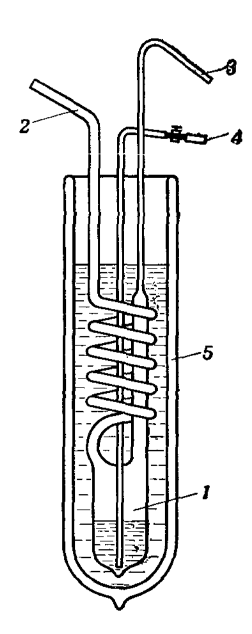


Рис. 304. Приемник для низкокипящего дистиллата.

1—сосуд для конденсации; 2—ввод газа; 3 — отвод к насосу; 4 — трубка для передавливания жидкости; 5 — сосуд для термоизоляции.

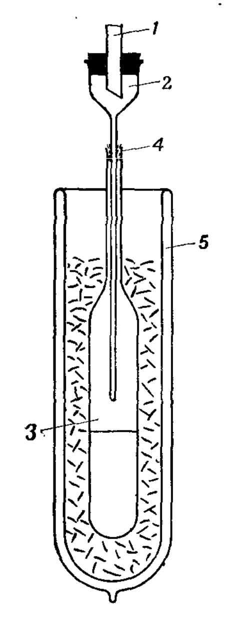


Рис. 305. Устройство для отбора низкокипящего дистиллата.

1 — конец дефлегматора; 2 — воронка; 3 — приемник; 4 — охлаждающая баня; 5 — термоизоляция.

приемник снабжен устройством для подачи жидкого продукта (см. разд. на стр. 629). При отборе жидкого дистиллата в качестве приемника можно использовать любой охлаждаемый сосуд. Устройство для отбора жидкого продукта в ампулу показано на рис. 305.

10.7. Регулирование охлаждения

В начале процесса перегонки, когда в колонке устанавливается равновесное состояние, необходимо осуществить максимальное охлаждение дефлегматора. Если отгоняемое вещество при охлаждении не кристаллизуется, то рекомендуется работать при самой низкой температуре, которую позволяет достигнуть охлаждающий агент (сухой лед —80°, жидкий воздух —190°). При работе с веществами, кристаллизующимися при этих температурах, охлаждение следует регулировать так, чтобы температура дефлегматора не была ниже температуры плавления перегоняемого вещества. В таких случаях применяют дефлегматоры, снабженные двумя охлаждающими банями (рис. 293, стр. 296), или регулируют температуру охлаждающей бани, изменяя количество сухого льда. Увеличивая скорость

испарения охлаждающего агента, можно достигнуть температуры гораздо ниже температуры кипения охлаждающей жидкости при нормальном давлении. На рис. 299 показана схема холодильника, позволяющего осуществить интенсивное испарение охлаждающей жидкости.

10.8. Флегмовое число

Как при обычной ректификации, так и при низкотемпературной перегонке флегмовое число является важным фактором разделения. Разделительная способность колонки с увеличением флегмового числа часто увеличивается в несколько раз. С высоким флегмовым числом рекомендуется работать главным образом при перегонке смеси веществ с близкими температурами кипения. В процессе ректификации флегмовое число целесообразно увеличивать в тот момент, когда после отгона низкокипящей фракции начинает повышаться температура. Это дает возможность повысить выход чистых фракций, так как при более интенсивном орошении колонки компоненты смеси разделяются лучше.

10.9. Измерение температуры

Температуру паров низкокипящих жидкостей можно измерять низкотемпературными термометрами, термометрами сопротивления или термопарами. Современные микроколонки и точные аналитические колонки снабжены термопарами или термометрами сопротивления и регистрирующими приборами для автоматической записи температуры.

10.10. Проведение низкотемпературной перегонки

На рис. 306 изображена схема простой лабораторной колонки для низкотемпературной ректификации. Перед началом перегонки приемник *1*, соединенный с дефлегматором, помещают в сосуд Дьюара *2*, который наполняют кусочками сухого льда, после чего осторожно приливают спирт, ацетон, трихлорэтилен или какой-нибудь другой растворитель. Тем же способом заполняют карман дефлегматора *3*. Когда головка колонки охладится, в перегонную колбу *4* загружают перегоняемую смесь. Обычно хорошо охлажденную жидкость наливают в колбу и затем колбу присоединяют к колонке. При более тщательной работе пустую перегонную колбу, соединенную с колонкой, охлаждают на бане *5* сухим льдом, вынимают термометр *6* и наливают перегоняемую низкокипящую жидкость через отверстие для термометра. При этом пары жидкости конденсируются в головке колонки, и жидкость стекает в охлажденную колбу. Как только вся перегоняемая смесь стечет в перегонную колбу, вставляют термометр и начинают перегонку.

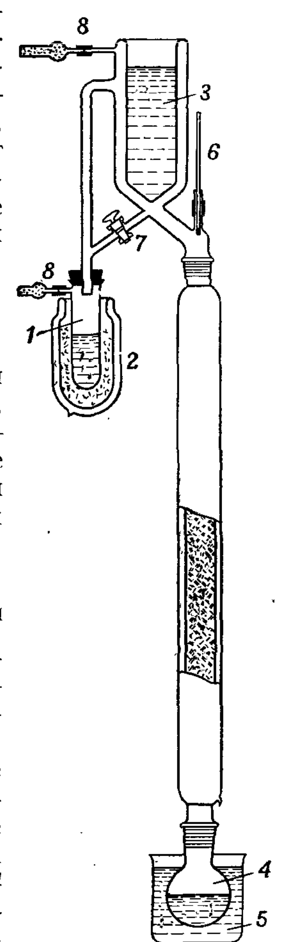


Рис. 306. Прибор для низкотемпературной перегонки с головкой полной конденсации.

1 — приемник; *2* — охлаждающая баня; *3* — дефлегматор; *4* — перегонная колба; *5* — баня; *6* — термометр; *7* — кран; *8* — хлоркальциевые трубки.

Как и при обычной перегонке, при низкотемпературной ректификации для равномерного кипения в перегонную колбу помещают *«кипятильники»* (см. стр. 215). Пары перегоняемой жидкости, прошедшие через колонку, конденсируются в головке колонки. Отбор дистиллата регулируют краном *7* так, что бо́льшая часть конденсата идет на орошение колонки. Чаще всего работают с флегмовым числом 1 : 5 — 1 : 10. Наблюдение за процессом перегонки и смену приемников осуществляют так же, как и при обычной ректификации. Отводные трубки *8*, соединяющие аппаратуру с атмосферой, снабжают хлоркальциевыми трубками.

10.11. Оценка эффективности низкотемпературных колонок

Оценку эффективности низкотемпературных колонок проводят точно так же, как и в случае обычных ректификационных колонок. Чаще всего эффективность низкотемпературных колонок определяют при помощи калибровочных смесей: бензол—четыреххлористый углерод, *н*-гептан — метилциклогексан и т. д. Таким образом, калибровку колонок проводят при температуре, намного превышающей их рабочую температуру. Работ, касающихся калибровки колонок при низких температурах, в литературе не имеется. Это вполне понятно, так как калибровка колонок при низкой температуре сопряжена с большими техническими трудностями.

Наиболее эффективная колонка, работающая при низких температурах, была сконструирована и описана Подбильняком [116]. Эта колонка с насадкой типа «Хели-Грид» обладала ВЭТТ, меньшей 0,5 *см*.

10.12. Перегонка под давлением

В промышленности *ректификацию под давлением* применяют довольно часто, однако в химических лабораториях этот вид ректификации не получил распространения, так как для его осуществления требуется специальная аппаратура. Ректификацию под давлением применяют в тех случаях, когда, исходя из тех или иных соображений, нецелесообразно охлаждать колонку. Иногда перегонка под повышенным давлением позволяет добиться лучшего разделения веществ. Например, смесь метиламина, диметиламина и треметиламина при перегонке под давлением разделяется лучше, чем при атмосферном давлении. Улучшение разделения происходит благодаря увеличению разности температур кипения компонентов. Перегонку под давлением осуществляют в цельнометаллической аппаратуре. Описана также аппаратура из стекла [131], предназначенная для перегонки под давлением до 5 *ат*.

ЛИТЕРАТУРА

Обзорные работы

1. Abegg H., Chimia, **2**, 133 (1948).
2. Burch C. R., van Dijck W. J. D., J. Soc. Chem. Ind., London, **58**, 39 (1939).
3. Carney T. P., Laboratory Fractional Distillation, New York, 1949.
4. Гельперин Н. И., Дистилляция и ректификация, М., 1947.
5. Hickman K. C. D., Chem. Rev., **34**, 51 (1944).
6. Hilberath F., Oel u. Kohle, **39**, 875 (1943).
7. Kirschbaum E., Destillier- u. Rektifiziertechnik, 2. Aufl., Berlin, 1950.
8. Крель Э., Руководство по лабораторной ректификации, ИЛ, М., 1960.
9. Morton A. A., Laboratory Technique in Organic Chemistry, New York, 1938.
10. Perry J. H., Chemical Engineer's Handbook, New York, 1950.

11. Пинкава Я., Лабораторная техника непрерывных химических процессов, ИЛ, М., 1961.
12. Rechenberg C., Einfache u. fraktionierte Destillation in Theorie und Praxis, Miltitz, 1923.
13. Розенгарт М. И., Техника лабораторной перегонки и ректификации, Госхимиздат, М., 1951.
14. Розенгарт М. И., Усп. хим., **17**, 204 (1948).
15. Sigwart K., в монографии Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. I/1, G. Thieme, Stuttgart, 1958.
16. Sigwart K., в монографии Ullmans Enzyklopädie der techn. Chemie, Bd. 1, Auf. Urban & Schwarzenberg, München-Berlin, 1951.
17. Stage H., Schultze G. R., Theorie, Apparate sowie Verfahren der Destillation und Rektifikation, Berlin, 1944; Washington 1947.
18. Трегубов А. М., Теория перегонки и ректификации, Баку, 1946.
19. Перегонка, ИЛ, М., 1954.

Оригинальные работы

20. Bailey A. M., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **13**, 487 (1941).
21. Baker R. H., Barkenbus C., Roswell C. A., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **12**, 468 (1940).
22. Bechtold I. C., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **14**, 429 (1942).
23. Benner F. C., Dinardo A., Tobin D. J., Ind. Eng. Chem., **43**, 722 (1951).
24. Berg L., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **18**, 54 (1946).
25. Bernhauer K., Einführung in die organisch-chemische Laboratoriumstechnik, Aufl. 4, Wien, 1944.
26. Biehler R. M., Hickman K. C. D., Perry E. S., Anal. Chem., **21**, 638 (1949).
27. Birch S. F., Gripp V., Nathan W. S., J. Soc. Chem. Ind., London, **66**, 33 (1947).
28. Björkman A., Olavi S., Svensk. Kem. Tids., **58**, 145 (1946).
29. Bliss H. et al., Chem. Eng. Progress, **48**, 627 (1952).
30. Booth H. S., Bozarth A. R., Ind. Eng. Chem., **29**, 470 (1937).
31. Booth H. S., McNabney R., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **16**, 131 (1944).
32. Bower J. R., Jr., Cooke L. M., Ind. Eng. Chem., **15**, 290 (1943).
33. Bragg L. B., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **11**, 283 (1939).
34. Bragg L. B., Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., **37**, 19 (1941).
35. Brandt P. L., Perkins R. B., Halversson L. K., Proc. Am. Petroleum Inst., **26**, 57 (1946); Oil Gas J., **45**, 86, 102 (1946).
36. Breger I. A., Anal. Chem., **20**, 980 (1948).
37. Brewer A. K., Madorsky S. L., J. Research Natl. Bur. Standards, **38**, 129 (1947).
38. Britton E. C. et al., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **19**, 601 (1947).
39. Bruun J. H., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **1**, 212 (1929).
40. Bruun J. H., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **8**, 224 (1936).
41. Bruun J. H., Faulconer W. B. M., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **9**, 192 (1937).
42. Bruun J. H., Schicktanz S.T., J. Res. Natl. Bur. Standards, **7**, 851 (1931).
43. Byron E. S., Bowman J. R., Coull J., Ind. Eng. Chem., **43**, 1002 (1951).
44. Cannon M. R., Ind. Eng. Chem., **41**, 1953 (1949).
45. Clevenger J. F., Am. Perfumer, **23**, 467 (1928).
46. Colburn A. P., Schoenborn E. M., Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., **41**, 423 (1945).
47. McConnel C. W., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **7**, 4 (1935).
48. Cox H. L., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **1**, 7 (1929).
49. Craig L. C., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **9**, 441 (1937).
50. Davis H. S., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **1**, 61 (1929).
51. Dettwiller S. B., Markley K. S., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **12**, 348 (1940).
52. Dicks R. S., Carlson C. S., Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., **41**, 789 (1945).
53. Dixon O. G., J. Soc. Chem. Ind., London, **68**, 88, 119 (1949).
54. Donnell C. K., Kennedy R. M., Proc. Am. Petroleum Inst., **26**, 23 (1946).
55. Dostrovsky J., Jacobs T. R., Chem. & Ind., **23**, 204 (1945).
56. Дубов С. С., Ширяев А. В., Зав. лаб., **15**, 623 (1949).

57. Dufton S. F., J. Soc. Chem. Ind., London, 38, 45T (1919).
58. Emich F., Monatsh., 38, 219 (1917).
59. Emich F., Mikrochemisches Praktikum, München, 1931.
60. Engler C., Ubbelohde L., см., например, в книге Zerbe C., Mineralöe und vervandte Produkte, Springer, 1952.
61. Eucken A., Landolt-Börnstein, Zahlenwerte u. Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik u. Technik, Berlin, 1950—1951.
62. Ewell R. H., Harrison J. M., Berg L., Ind. Eng. Chem., 36, 871 (1944).
63. Fay J. W. J., Ann. Rep. Progress Chem., 40, 216 (1943).
64. Feldmanovi (J., S., A., Ca S.), Orchin M., Ind. Eng. Chem., 45, 214 (1951).
65. Fenske R. M., Ind. Eng. Chem., 24, 482 (1932).
66. Fenske R. M., Lawroski S., Tonberg C. O., Ind. Eng. Chem., 30, 297 (1938).
67. Fenske R. M., Quiggle D., Tonberg C. O., Ind. Eng. Chem., 24, 408 (1932).
68. Fenske R. M., Tongberg C. O., Quiggle D., Ind. Eng. Chem., 26, 1169 (1934).
69. Foster M. G., Green L. E., Jr., Anal. Chem., 24, 1869 (1952).
70. Gettler A. O., Mikrochemie, 11, 174 (1932).
71. Gettler A. O., Fine J., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 11, 469 (1939).
72. Goldsbarry A. W., Askevold J. R., Symp. on High-Temperature Analytical Distillation, Am. Petroleum Inst. Meeting, Chicago, 1946.
73. Gould C. W., Holzman G., Niemann C., Anal. Chem., 20, 361 (1948).
74. Griswold J., Morris J. W., van Berg C. F., Ind. Eng. Chem., 36, 1119 (1944).
75. Hála E., Vilím O., Pick J., Fried V., Chem. listy, 49, 359 (1955).
76. Haldenwanger H., Chem. Ing. Techn., 23, 437 (1951).
77. Hall H. J., Jonach F. L., Symp. on High-Temperature Analytical Distillation, Chicago, 1946.
78. Hall S. A., Palkin S., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 11, 509 (1939).
79. Hall S. A., Palkin S., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 14, 652 (1942).
80. Hall S. A., Palkin S., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 14, 807 (1942).
81. Hawkins E. J., Burris W. A., Anal. Chem., 28, 1759 (1956).
82. Hershberg E. B., Huntress E. H., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 5, 344 (1933).
83. Hickman K. C. D., Chem. Rev., 34, 51 (1944).
84. Hickman K. C. D., Ind. Eng. Chem., 29, 968 (1937).
85. Hickman K. C. D., Ind. Eng. Chem., 39, 686 (1947).
86. Hickman K. C. D., пат. США 2117802, 17/V 1938; 2210928, 13/VIII, 1940.
87. Hickman K. C. D., пат. США 2234166, 11/III 1941.
88. Hickman K. C. D., Sanford C. R., J. Phys. Chem., 34, 637 (1930).
89. Hill J. B., Ferris S. W., Ind. Eng. Chem., 19, 379 (1927).
90. Horsley L. H., Anal. Chem., 19, 508—600 (1947); 21, 831 (1949).
91. Huntress E. H., Hershberg E. B., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 5, 114 (1933).
92. International Critical Tables of Numerical Dates Physics, Chemistry and Technology 1926—1930, New York.
93. Ирлин А. Л., Брунс Б. П., Журн. анал. хим., 5, 44 (1950).
94. Jantzen E., Z. angew. Chem., 36, 592 (1923).
95. Казанский Б. А., Розенгарт М. И., Соловова О. П., Изв. АН СССР, ОХН, 1, 97 (1941).
96. Kristiakowsky G. B., Romeyn H., Jr., et al., J. Am. Chem. Soc., 57, 71 (1935).
97. Kistiakowsky G. B., Ruhoff L. et al., J. Am. Chem. Soc., 57, 878 (1935).
98. Koch H., Hilberath F., Weinrotter W., Chem. Fabrik, 14, 387 (1941).
99. Kössler I., Chem. listy, 49, 1228 (1955).
100. Langdon W. M., Tobin D. J., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 17, 801 (1945).
101. Laughlin K. C., Nash C. W., Whitmore F. C., J. Am. Chem. Soc., 56, 1396 (1934).
102. Lecky H. S., Ewell R. H., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 12, 544 (1940).
103. Lesesne S. D., Lochte H. L., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 10, 450 (1938).
104. Lewis F. M., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 13, 418 (1941).
105. Lloyd L. E., Hornbacher H. G., Anal. Chem., 19, 120 (1947).

106. Lucas H. J., Dillon R. T., J. Am. Chem. Soc., **50**, 1463 (1928).
107. McMahon H. O., Ind. Eng. Chem., **39**, 712 (1947).
108. Mair B. J., Glasgow A. R., Jr., Rossini F. D., J. Res. Natl. Bur. Standards, **27**, 39 (1941).
109. Mair B. J., Krouskop L. B., Rossini F. D., Anal. Chem., **29**, 1065 (1957).
110. Mair B. J., Willingham C. B., J. Res. Natl. Bur. Standards, **22**, 519 (1939).
111. Majer J., Sborník vědeckých prací Vysoké školy chemicko-technologické, I, str. 167, Pardubice, 1960.
112. Matchett J. R., Levine J., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **15**, 296 (1943).
113. Meissner H. P., Greenfeld S. H., Ind. Eng. Chem., **40**, 438 (1948).
114. Melichar B., Čas. čes. lékárn., **61**, 21 (1948).
115. McMillan W. A., J. Inst. Petroleum Technol., **22**, 616 (1936).
116. Miller G. H., J. Chem. Education, 29, 73 (1952).
117. Mitchell F. W., Jr., O'Gorman J. M., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **20**, 315 (1948).
118. Morton A. A., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **6**, 384 (1934).
119. Morton A. A., Mahoney J. F., Richardson G., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **11**, 960 (1939).
120. Morton A. A., Mahoney J. F., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **13**, 494 (1941).
121. Naragon E. A., Burk R. E., Lankelma H. P., Ind. Eng. Chem., **34**, 355 (1942).
122. Naragon E.A., Lewis C. J., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **18**, 448 (1946).
123. Николаева В. Г., Нефтяное хозяйство, **24**, № 12, 33 (1946).
124. Оболенцев Р. Д., Фрост А. В., Нефтяное хозяйство, **25**, № 8, 35 (1947).
125. Oldershaw C. F., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **13**, 265 (1941).
126. Oldroyd M. D., Goldblatt L. A., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **18**, 761 (1946).
127. Othmer D. F., Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., **30**, 299 (1933—1934).
128. Palkin S., Chadwick T. C., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **11**, 509 (1939)
129. Paulech J., Dykyj J., Chem. zvesti, **11**, 602 (1957).
130. Podbielniak W. J., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **3**, 177 (1931).
131. Podbielniak W. J., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **5**, 119 (1933).
132. Podbielniak W. J., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 5, 135, 172 (1933).
133. Podbielniak W. J., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **13**, 639 (1941).
134. Podbielniak W. J., пат. США 2009814.
135. Pozzi-Escot M. E., Bull. soc. chim. France, **31**, № 3, 932 (1904).
136. Price R. W., McDermott W. C., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **11**, 289 (1929).
137. Quackenbush F. W., Steenbock H., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 15, 468 (1943).
138. Quaiffe M. L., Harris P. L., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **18**, 707 (1946).
139. Quaiffe M. L., Harris P. L., Anal. Chem., **20**, 1221 (1948).
140. Ramler E. O., Simons J. H., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **14**, 430 (1942).
141. Roper E. E. et al., J. Am. Chem. Soc., **57**, 954 (1935).
142. Rose A., Ind. Eng. Chem., 28, 1210 (1936).
143. Rose A., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **8**, 478 (1936).
144. Rose A., Ind. Eng. Chem., **33**, 594 (1941).
145. Rose A., Welshans L. M., Ind. Eng. Chem., **32**, 668 (1940).
146. Selker M. L., Burk R. E., Lankelma H. P., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **12**, 352 (1940).
147. Shepherd M., J. Res. Natl. Bur. Standards, **26**, 277 (1941).
148. Schaffner R. M., Bowman J. R., Coull J., Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., **39**, 77 (1943).
149. Simons J. H., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **10**, 29 (1938).
150. Simons J. H., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **10**, 648 (1938).
151. Сиволобов М. И., Ber., **19**, 795 (1886).
152. Skalický Č., Chemie, **7**, 194 (1951).
153. Skolnik H., Ind. Eng. Chem., **40**, 442 (1948).
154. Sládeček J., Sborník Vysoké školy chemicko-technologické, čast I, str. 117, Praha, 1958.
155. Stage H., Erdöl u. Kohle, **3**, 377 (1950).
156. Stallcup W. D., Fuguitt R. E., Hawkins J. E., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **14**, 503 (1942).
157. Stedman D. F., Canad. J. Research, **B15**, 383 (1937).

158. S t e d m a n D. F., Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., **33**, 153 (1937).
159. S t e w a r t W. W., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **8**, 451 (1936).
160. S t i l l J. E., Chem. & Ind., **23**, 130 (1945).
161. S t u l l D. R., Ind. Eng. Chem., **39**, 517 (1947).
162. T a y l o r J. K., J. Res. Natl. Bur. Standards, **37**, 173 (1946).
163. T a y l o r J. K., R e y d J. G., Jr., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **18**, 79 (1946).
164. T o d d F., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **17**, 175 (1945).
165. T o n g b e r g C. O., Q u i g g l e D., F e n s k e R. M., Ind. Eng. Chem., **26**, 1213 (1934).
166. U t z i n g e r G. E., Chemie, **56**, 130 (1943).
167. U t z i n g e r G. E., Chemie Ing. Techn., **26**, 129 (1954).
168. Y o u n g W. G., J a s a i t i s Z., J. Am. Chem. Soc., **58**, 377 (1936).
169. V i g r e u x H., Bull. soc. chim. France, **31**, 1116 (1904).
170. W i d m e r G., Helv. Chim. Acta, **7**, 59 (1924).
171. W i l l i a m s F. E., Ind. Eng. Chem., **39**, 779 (1947).
172. W i l l i n g h a m C. B., R o s s i n i F. D., J. Res. Natl. Bur. Standards, **37**, 15 (1946).
173. W i l l i n g h a m C. B., S e d l a k V. A., R o s s i n i F. D., W e s t h a v e r J. W., Ind. Eng. Chem., **39**, 706 (1947).
174. W i l s o n C. D., P a r k e r G. T., L a u g h l i n K. C., J. Am. Chem. Soc., **55**, 2795 (1933).
175. W h i t e m o r e F. C., L u x A. R., J. Am. Chem. Soc., **54**, 3451 (1932).
176. W h i t e m o r e F. C. et al., J. Am. Chem. Soc., **62**, 795 (1940).
177. W i t t k a F., Angew. Chem., **53**, 557 (1940); Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie, S. 513, Berlin, 1943.
178. W o l l n e r H. J., M a t c h e t t J. R., L e v i n e J., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **16**, 529 (1944).
179. Z u i d e r w e g F. J., Chem. Eng. Sci. (London), **1**, 8 (1951).
180. Ž d i c h y n e c T., Chem. listy, **37**, 95 (1943).

ГЛАВА XII

Возгонка

И. ЭРНЕСТ

1. ОБЩАЯ ЧАСТЬ

1.1. Определение понятия и сравнение возгонки с кристаллизацией

Возгонка (или сублимация) представляет собой операцию, при которой в нагреваемой части прибора кристаллическое вещество испаряется, а затем в охлаждаемой части снова конденсируется с образованием кристаллов. Практически непосредственный переход твердого вещества в парообразное состояние в первой части операции не является обязательным. Для ускорения возгонки часто работают при температурах, при которых вещество или смесь веществ, предназначенных для очистки, расплавляют. Такой способ иногда называют «квазивозгонкой».

По сравнению с кристаллизацией возгонка нередко имеет *ряд преимуществ*. Эффективность возгонки зависит, однако, от свойств возгоняемых веществ. Поэтому вопрос о том, отдавать ли предпочтение возгонке или кристаллизации, необходимо решать для каждого конкретного случая в зависимости от характера очищаемых веществ.

Во многих случаях для отделения возгоняемого вещества от нелетучих примесей одна возгонка заменяет длительную и трудоемкую кристаллизацию. При этом выход чистого вещества обычно значительно выше, чем при кристаллизации. В некоторых случаях возгонка является единственным путем выделения небольшого количества кристаллического продукта из смеси его с другими веществами. Возгонку можно также использовать для выделения нескольких летучих кристаллических компонентов смеси. Такая *фракционная возгонка*, однако, значительно менее эффективна, чем, например, фракционная перегонка.

Другое преимущество возгонки заключается в том, что очищенное вещество свободно от механических загрязнений, которые даже при тщательной кристаллизации часто попадают в конечный продукт (волокна фильтровальной бумаги, мелкие частицы со стенок кристаллизационных сосудов и т. п.). Поэтому возгонку часто используют в качестве конечной операции при приготовлении образцов для анализа.

Иногда кристаллизация вещества связана с нежелательным участием молекул растворителя в построении кристаллической решетки вещества (образование гидратов и сольватов). В этих случаях при очистке вещества также нередко отдают предпочтение возгонке, которая позволяет очистить сколько угодно малые количества веществ. Наконец, неоспоримым преимуществом возгонки является простота аппаратуры и способа работы.

1.2. Обычные условия возгонки

Возгонка протекает вследствие принудительного *нарушения равновесия в системе твердое вещество — пар* в сублимационной части прибора. Равновесие нарушается за счет отведения паров вещества в конденсационное пространство. Следовательно, возгонкой можно очищать любые кристаллические вещества, которые имеют достаточную упругость паров при температурах ниже их температуры плавления. Для преодоления межмолекулярных сил кристаллической решетки необходимо сообщить веществу энергию, определяемую как *теплота возгонки*. Значение теплоты возгонки зависит от постоянных свойств данного вещества.

Для того чтобы получить представление о том, насколько удобно очищать данное вещество посредством сублимации, пользуются константой, названной *температурой сублимации* и представляющей собой температуру, при которой упругость паров над кристаллическим веществом становится равной давлению в приборе (например, температура, при которой давление паров данного вещества достигает 760 *мм рт. ст.* или 20 *мм рт. ст.* и т. д.). Эта величина, однако, не имеет большого практического значения, потому что лишь изредка удается повторить возгонку точно в одних и тех же условиях. Поэтому в литературе вместо температуры сублимации часто указывают температуру, при которой за единицу времени возгоняется определенное количество вещества. Эта температура зависит, однако, от условий опыта [12].

При простой возгонке пары вещества удаляются из обогреваемого пространства за счет свободной диффузии. Скорость возгонки зависит таким образом от скорости диффузии, которая в свою очередь является функцией разности упругости паров в сублимационном и охлаждаемом сосудах. Поэтому возгонка протекает более эффективно при высоких температурах, когда упругость паров вещества выше. Оптимальной является обычно температура, на несколько градусов ниже температуры кипения вещества.

Скорость поступления паров в охлаждаемую часть прибора, очевидно, определяется величиной свободного пробега молекул. Поэтому приборы для возгонки конструируют так, чтобы *расстояние между нагреваемой и охлаждаемой поверхностями было минимальным.* Число столкновений молекул внутри прибора может быть также уменьшено понижением давления в приборе. Поэтому *возгонка в вакууме* протекает быстрее при более низкой температуре. Специальным случаем молекулярной перегонки является *молекулярная возгонка*, проводимая при очень низких давлениях в аппаратуре, в которой расстояние от поверхности вещества до холодильника меньше длины свободного пробега испаряющихся молекул.

Скорость удаления паров из объема, в котором происходит возгонка, можно также повысить, проводя ее в *слабом токе какого-либо инертного газа*, который уносит пары в конденсационную часть прибора.

Сублимация в большинстве случаев протекает подобно испарению, так как давление паров вещества в приборе обычно ниже, чем остаточное давление. Если, однако, давление насыщенных паров кристаллического вещества достигает значений, близких к давлению в системе, то начинается образование паров под поверхностью вещества, что становится заметным по перемещению мелких твердых частиц (*сублимация в кипящем слое*). Хотя в этих условиях возгонка протекает очень быстро, обычно предпочитают работать при более низкой температуре или при более высоком давле-

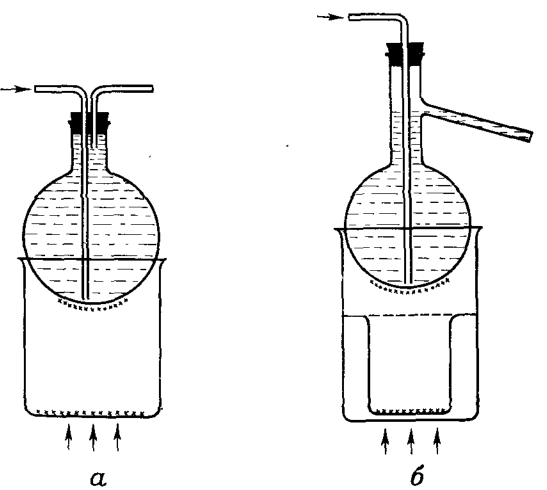
нии, так как в этих условиях получается более чистый сублимат. Скорость сублимации, так же как и скорость испарения, зависит от величины поверхности возгоняемого вещества. Большая поверхность достигается как соответствующей формой прибора для возгонки, так и подготовкой вещества, т. е. тщательным растиранием его в мелкокристаллический порошок.

Характер получаемого сублимата в значительной степени зависит от формы холодильника и от температуры конденсации. Молекулы конденсирующегося вещества в течение некоторого времени более или менее свободно перемещаются на поверхности холодильника ([4], стр. 608). Чем ниже температура холодильника, тем скорее эти молекулы занимают фиксированное положение в кристаллической решетке и тем тверже и мельче получаются кристаллы сублимата. Если же хотят получить после возгонки хорошо образованные кристаллы, то в конденсирующей части прибора поддерживают более высокую температуру. Наилучшие кристаллы образуются в том случае, когда температура конденсирующей части прибора лишь немного ниже температуры плавления вещества.

2. ВОЗГОНКА ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

2.1. Обычная возгонка

Простейшим устройством для возгонки при атмосферном давлении является стакан, на дне которого тонким слоем помещают вещество, предназначенное для сублимации. Стакан закрывают круглодонной колбой,



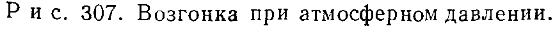


Рис. 307. Возгонка при атмосферном давлении.

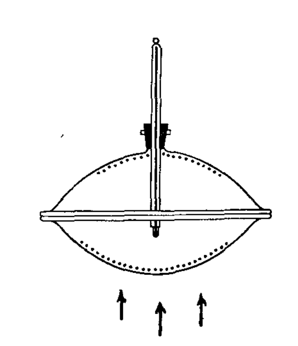


Рис. 308. Устройство для возгонки иода при атмосферном давлении.

через которую протекает вода (рис. 307, *а*). Более удобен прибор, состоящий из двух стаканов. Во внутреннем стакане находится сублимируемое вещество и стакан покрыт листом фильтровальной бумаги с небольшими отверстиями (рис. 307, *б*) ([2], стр. 215), для того чтобы в сублимат не попадали мелкие частицы, которые могут быть увлечены парами.

При высоких температурах возгонки обычно достаточно воздушного холодильника. Так, например, для возгонки иода используют прибор,

состоящий из двух пришлифованных полусферических частей (рис. 308), из которых верхняя служит холодильником. Другой прибор для очистки иода с воздушным холодильником описан Келером [11].

На рис. 309 изображен прибор для возгонки, состоящий из трубки, помещенной заплавленным концом в нагревательную печь. Сублимированное вещество осаждается на стенках в той части трубки, которая выступает из обогреваемого пространства. Это простое устройство пригодно

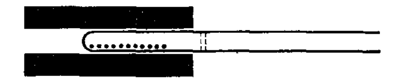


Рис. 309. Горизонтальный прибор для возгонки.

также и для фракционной возгонки. Последнюю проводят сначала при небольшом нагреве, погружая трубку в печь поглубже и собирая более летучие фракции в виде кольца вблизи открытого конца трубки. Для выделения менее летучих компонентов в печь вводят небольшую часть трубки и нагревают ее до более высокой температуры. Геттлер и сотрудники [8] проводят фракционную сублимацию в приборе, подобном описанному выше, помещая внутрь трубки свернутую в виде спирали пленку из целлюлозы. Для возгонки при нормальном давлении можно также использовать горизонтальный *прибор, предложенный Кемпфом* для возгонки в вакууме (рис. 312, *з*). Небольшие количества вещества можно возгонять между двумя часовыми стеклами, разделенными листком фильтровальной бумаги.

2.2. Возгонка с применением инертного газа

Небольшая скорость возгонки при обычном давлении обусловлена медленным отводом паров в охлаждаемую часть прибора. Если возгонка

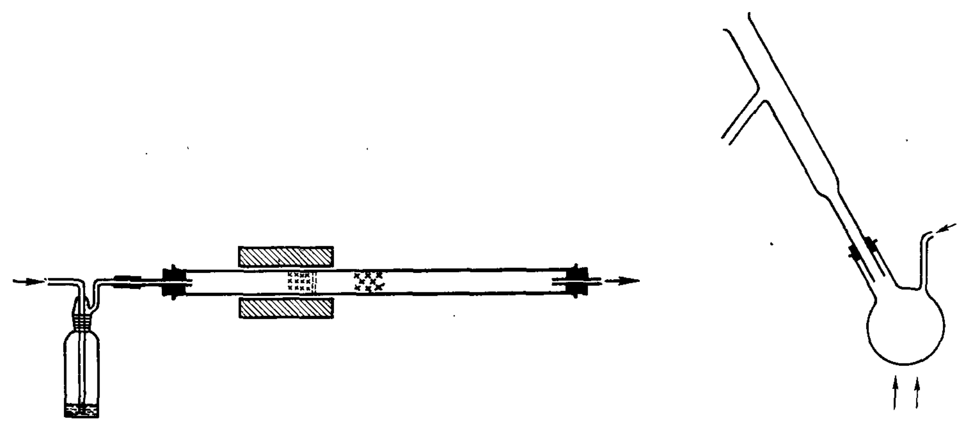


Рис. 310. **Горизонтальный прибор для возгонки в токе** инертного газа.

Рис. 311. Возгонка в токе инертного газа по Бейли.

протекает с трудом, то часто эту операцию выгодно проводить *в токе инертного газа* (азота, двуокиси углерода и т. п.), который уносит пары вещества из обогреваемого пространства. Одновременно инертный газ предо-

храняет чувствительные вещества от контакта с воздухом. Инертный газ рекомендуется подогревать до температуры, немного превышающей температуру возгонки, чтобы конденсация паров не начиналась прежде, чем они достигнут поверхности холодильника. При этом способе возгонки обычно получают сублимат рыхлой консистенции.

Простое устройство для возгонки в токе инертного газа изображено на рис. 310. Иногда пространство, в котором происходит возгонка, отделяют от холодильника пластинкой из пористого крупнозернистого стекла или другого пористого материала. Через прибор просасывают воздух (присоединением к водоструйному насосу) или продувают прибор каким-либо газом из баллона. Бейли [5] описал прибор для возгонки, который можно собрать из колбы с боковым тубусом и обычной насадки для перегонки, которая в данном случае служит обратным холодильником (рис. 311). Чтобы устранить потери вещества за счет уноса с газом, проходящим через прибор, в холодильник помещают комок ваты.

3. ВОЗГОНКА В ВАКУУМЕ

3.1. Обычная вакуумная возгонка

Если возгоняемые вещества малолетучи, то обычно прибегают к *возгонке в вакууме*, так как она протекает быстрее и более эффективна, чем возгонка при нормальном давлении. В качестве источников вакуума используют водоструйные, масляные, а в специальных случаях и диффузионные насосы.

Приборы для возгонки в вакууме также весьма просты. Их можно легко собрать в лаборатории, особенно если речь идет об очистке небольших количеств веществ. Приборы для возгонки в вакууме нескольких граммов или меньших количеств веществ изображены на рис. 312. Прибор можно охлаждать воздухом (рис. 312, *а*) [7], проточной водой (рис. 312, *б*, *в*, *г*), непроточной охлаждающей жидкостью или охлаждающей смесью (рис. 312 *д*, *е*, *ж*). В большинстве случаев достаточно водяного охлаждения. Простейший прибор для возгонки в вакууме может быть изготовлен из пробирки для отсасывания и обычной пробирки с подводящей и отводящей трубками для воды. Пробирка с водой выполняет в данном случае роль холодильника (рис. 312, *б*). Боковой отвод пробирки для отсасывания присоединяют к насосу. Более тщательно изготовленный прибор такого типа изображен на рис. 312, *в*. Холодильник присоединен при помощи муфты из вакуумного каучука, что позволяет опускать его как угодно глубоко в нижнюю часть прибора, на дне которого насыпано вещество. Цельностеклянная аппаратура на шлифах не имеет такого преимущества. В ходе возгонки конденсирующееся вещество собирается в нижней части холодильника и образует на нем при большом количестве вещества толстый слой. В связи с этим конец холодильника часто сужают.

Иногда успешно проведенная возгонка оканчивается неожиданно неудачей: сублимат, который бывает очень рыхлым, самопроизвольно или во время разборки прибора падает на дно прибора, в котором еще содержится неочищенное вещество. Как правило, после этого возгонку приходится повторить. Этим недостатком не обладает прибор для возгонки, описанный Нельсоном [15] (рис. 312, *г*). Прибор снабжен холодильником, к нижней расширенной части которого прикреплена круглая металлическая (серебряная) сетка.

Для возгонки в высоком вакууме, т. е. при низких температурах, когда требуется интенсивное охлаждение, можно использовать один из приборов, изображенных на рис. 312, *д*, *е*, *ж*. Холодильник в этом случае можно наполнить любой охлаждающей смесью. В первом из них [13] форма дна

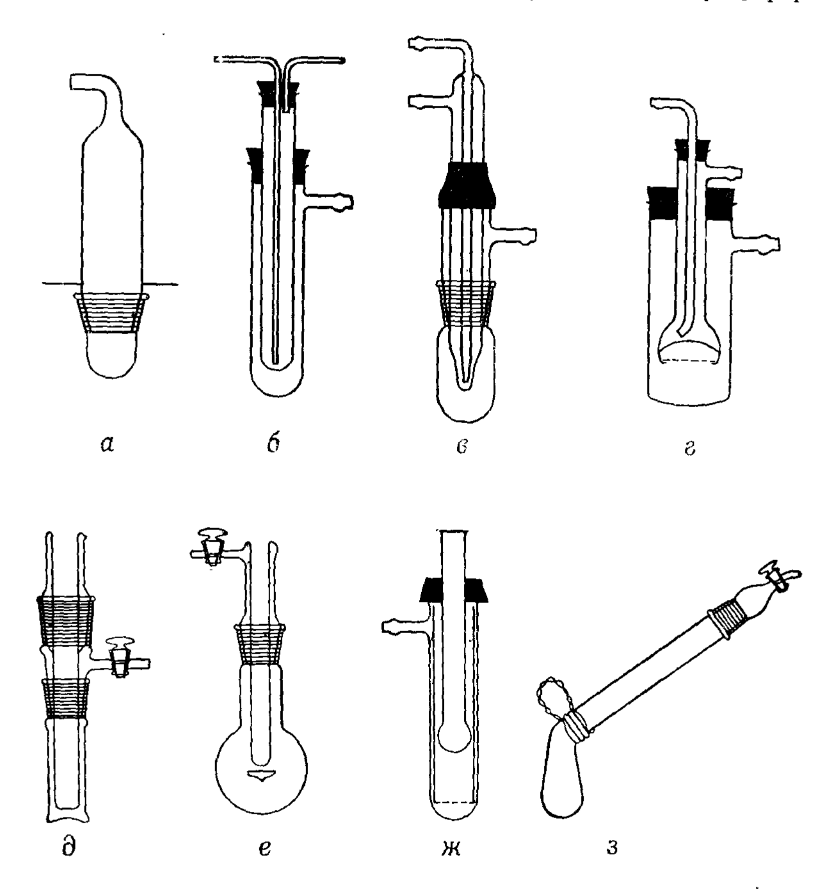


Рис. 312. Приборы для возгонки в вакууме.

а — прибор с воздушным охлаждением; *б*, *в* — приборы для возгонки небольших количеств веществ; *г* — прибор Нельсона; *д*, *е*, *ж* — приборы для возгонки при низких температурах; *з* — пистолет Кемпфа для возгонки.

выбрана с таким расчетом, чтобы вещество занимало максимальную поверхность. В приборе, изображенном на рис. 312, *е* ([1], стр. 691), который пригоден и для очистки больших количеств веществ, имеется специальная чашка, припаянная к холодильнику и препятствующая попаданию сублимата в колбу. На рис. 312, *ж* [14] изображен простой прибор для возгонки, в котором над возгоняемым веществом при помощи проволоки или стеклянных палочек укреплен кружок из стеклянной ткани. Последний препятствует загрязнению сублимата частицами исходной смеси, которые могут быть увлечены парами.

Из горизонтальных приборов для возгонки с воздушным охлаждением наибольшее значение имеет *пистолет Кемпфа для возгонки* [9] (рис. 312, *з*). Вещество помещают в расширенную часть пистолета, которую затем опускают в нагревательную баню.

3.2. Молекулярная возгонка

Молекулярную возгонку проводят обычно в тех же условиях, что и молекулярную перегонку (см. стр. 272). Специальное оборудование для молекулярной возгонки описали Карозерс и Хилл [7], а также Ригель и сотрудники [16].

3.3. Возгонка в вакууме с применением инертного газа

При возгонке в вакууме, так же как и в случае возгонки при атмосферном давлении, скорость испарения малолетучих веществ можно повысить пропусканием слабого тока инертного газа. В литературе описаны горизонтальный прибор для возгонки в вакууме со спиралью для подогрева воздуха, а также прибор, позволяющий постепенно вносить нестабильные к нагреванию вещества [10].

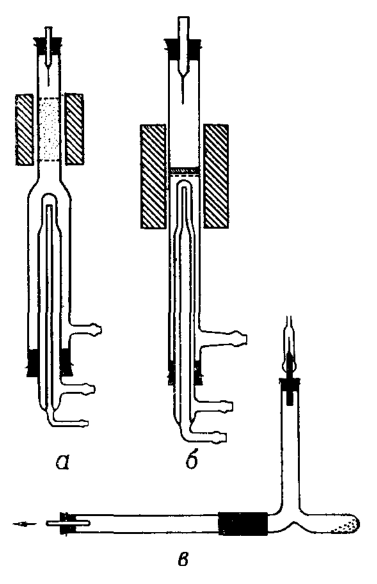


Рис. 313. Устройства для возгонки в вакууме в токе инертного газа.

Для очистки небольших количеств веществ пригодно устройство, описанное Солтисом [18] (рис. 313, *а*, *б*). Вещество помещают на впаянную в вертикальную трубку пластинку из пористого стекла. В нижней части трубки, имеющей боковой тубус для присоединения прибора к вакуумному насосу, помещают водяной холодильник. Верхний конец трубки закрывают пробкой с капилляром, который при пониженном давлении в приборе пропускает лишь небольшой ток воздуха. Прибор нагревают при помощи электрической печки. В устройстве, описанном Бареттом [6] (рис. 313, *в*), предусмотрен ввод инертного газа сбоку, для того чтобы предотвратить сдувание частиц возогнанного вещества с холодильника.

4. ПРИБОРЫ ДЛЯ МИКРОВОЗГОНКИ

Поскольку при помощи возгонки многие органические соединения могут быть получены в чистом виде в кристаллах характерной формы, большое внимание было обращено на разработку методов микровозгонки для аналитических целей. Техника микровозгонки и приборы для возгонки микроколичеств веществ описаны в гл. XXVI.

ЛИТЕРАТУРА

Обзорные работы

1. Jaeckel R., Destilation und Sublimation im Fein- und Hochvakuum, в книге Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl., B. I/1, S. 931, G. Thieme, Stuttgart, 1958.
2. Morton A. A., Laboratory Technique in Organic Chemistry, McGraw-Hill, New York—London, 1938.
3. Воскресенский П. И., Техника лабораторных работ, Госхимиздат, М., 1947.
4. Перегонка, под редакцией Вайсбергера А., ИЛ, М., 1954.

Оригинальные работы

5. Bailey A. J., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **12**, 194 (1940).
6. Barett P. A., Dent C. E., Linstead R. P., J. Chem. Soc., **1936**, 1727.
7. Carothers W. H., Hill J. W., J. Am. Chem. Soc., **54**, 1557 (1932).
8. Gettler A. O., Umberger C. J., Goldbaum L., Anal. Chem., **22**, 600 (1950).
9. Kempf R., J. prakt. Chem., (2)**78**, 207 (1908).
10. Kempf R., Chem. Ztg., **42**, 19 (1918).
11. Koehler F. C., Chem. Ztg., **39**, 122 (1915).
12. Kofler L., Doser H., Die Chemie, **55**, 13 (1942).
13. Marberg C. M., J. Am. Chem. Soc., **60**, 1510 (1938).
14. Morton A. A., Mahoney J. F., Richardson G., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **11**, 460 (1939).
15. Nelson O. A., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **14**, 153 (1942).
16. Riegel B., Beiswanger J., Lanzl G., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **15**, 417 (1943).
17. Riiber C. N., Ber., **33**, 1655 (1900).
18. Soltys A., Mikrochemie, Emich Festschrift, 277 (1930).

ГЛАВА **XIII**

Упаривание и лиофильная сушка

Б. КЕЙЛ

1. ВВЕДЕНИЕ

Упаривание и перегонка основаны на одном и том же принципе — разделении веществ вследствие их различной летучести. Однако эти операции существенно отличаются друг от друга в отношении техники их проведения. Это связано с тем, что целью перегонки обычно является получение дистиллата, т. е. наиболее летучих компонентов смеси, тогда как упаривание применяют для получения нелетучего остатка. Отсюда вытекают определенные различия в конструкциях приборов, используемых в том и другом случае. Обычная аппаратура для перегонки неудобна, когда необходимо количественно выделить твердый остаток, и малопригодна для отгонки воды при низких температурах, особенно от веществ, которые при этом пенятся. Существующие методики упаривания можно разделить на две группы в зависимости от того, проводится упаривание при нормальном давлении или в вакууме.

2. УПАРИВАНИЕ ПРИ НОРМАЛЬНОМ ДАВЛЕНИИ

Наиболее примитивный способ отгонки летучих компонентов смеси от нелетучих, применяемый почти исключительно в случае водных растворов,— это *упаривание при кипячении*, которое можно проводить в чашке или в стакане. Этот способ обычно применяют при работе с неорганическими веществами; для большинства органических веществ он является чересчур жестким, и его используют лишь для выделения высокостойких веществ. Во избежание перегрева жидкости и внезапного ее вскипания в чашку для выпаривания помещают кипятильники из пористых черепков. Если из раствора в процессе упаривания начинает выделяться твердое вещество, то кипятильники перестают действовать. В этом случае перегрев жидкости можно устранить пропусканием через нее тока газа или перемешиванием, разрушающим слой кристаллов на поверхности жидкости.

Значительно более экономичным является упаривание при температурах более низких, чем температура кипения жидкости. Скорость упаривания можно повысить непрерывным удалением паров. Наиболее простой вариант — это продувание над поверхностью жидкости тока воздуха от вентилятора. На этом принципе основан испаритель Фауста — Хеймова, в котором над поверхностью жидкости, находящейся в плоских чашках, продувают подогретый до определенной температуры воздух.

Удаление паров можно также проводить путем отсасывания. Отсасывающую трубку в этом случае помещают непосредственно над поверхностью жидкости. Недостатком этого способа является возможность загрязнения жидкости пылью из воздуха. Если таким образом испаряют легколетучую жидкость (эфир), то дополнительным недостатком является образование кристаллов льда на краях чашки вследствие конденсации влаги из воздуха.

При упаривании в плоских чашках часто происходит нежелательное *«выползание»* упаренного остатка в виде сиропа или кристаллов на стенки чашки. Это можно предотвратить, если поместить чашку для упаривания в другую, более глубокую чашку (рис. 314), которую и нагревают. Так как внутренняя чашка по краям нагревается меньше, чем в середине, на ее внутренней поверхности образуется граница, выше которой упаренный раствор не поднимается.

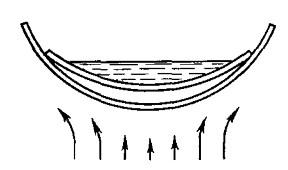


Рис. 314. Устройство, предотвращающее «выползание» упаренных веществ.

В качестве источника тепла можно также использовать инфракрасные лампы, которые позволяют осуществить упаривание быстрее и без большинства упомянутых неприятных явлений. Однако при этом трудно поддержать постоянную оптимальную температуру упаривания.

Высокомолекулярные вещества, не проходящие через целлофан, можно упарить в *целлофановом мешочке* в токе холодного воздуха. Вода проходит через целлофан и испаряется на его поверхности, благодаря чему поверхность мешочка эффективно охлаждается. Охлаждение вещества при испарении имеет большое значение в случае веществ, изменяющихся при нагревании (например, белков, которые при нагревании денатурируются). Само собой разумеется, что при этом способе упаривания раствор предварительно должен быть полностью освобожден от неорганических солей и других низкомолекулярных веществ, которые при упаривании могут проходить вместе с водой через целлофан и образовывать на его внешней поверхности пленку.

Еще один способ упаривания, особенно эффективный для небольших количеств веществ, заключается в *удалении растворителей путем поглощения их паров подходящим адсорбентом*. Подробно этот способ описан в гл. XXI. Здесь же приводится лишь краткий перечень наиболее употребительных поглотителей.

Удаляемые пары	Поглотитель
Вода	Концентрированная серная кислота
	Едкое кали
	Пятиокись фосфора
	Силикагель
	Хлорат магния
Эфир, спирт	Силикагель
	Концентрированная серная кислота
	Парафин
Бензин, бензол, хлороформ, сероуглерод	Парафин
	Силикагель
Летучие основания	Концентрированная серная кислота
Летучие кислоты	Едкое кали
	Едкий натр
	Кальцинированная сода

3. УПАРИВАНИЕ В ВАКУУМЕ

Использование вакуума при упаривании дает большие преимущества. В вакууме упаривание протекает при относительно низкой температуре и поэтому является более экономичным; скорость упаривания выше, а загрязнение вещества пылью или влагой из воздуха полностью исключается.

Употребление обычных *приборов для вакуумной перегонки* наталкивается на ряд ограничений, о которых уже было сказано выше. Кроме того, вода, обладающая сравнительно большой теплотой испарения, конденсируется в обычном водяном холодильнике неполностью, вследствие чего ухудшается вакуум и уменьшается скорость упаривания. Поэтому первым условием хорошего вакуумного испарителя является эффективный холодильник.

Следующее условие заключается в том, что весь прибор должен находиться под хорошим вакуумом, для чего соединения не должны иметь сужений и острых углов (подробнее см. гл. VI).

При упаривании поверхностно-активных веществ, которые могут интенсивно вспениваться, поступают следующим образом. Для упаривания небольших количеств

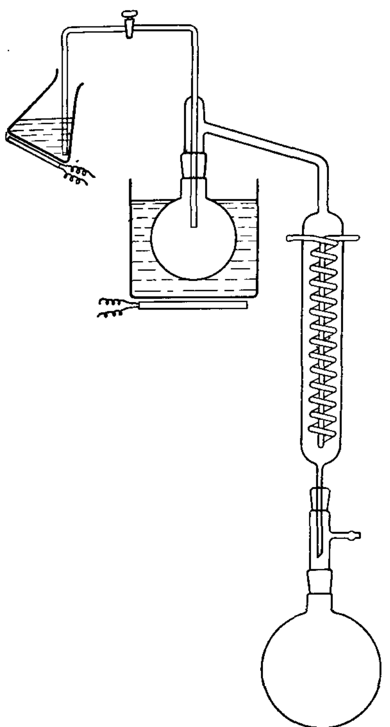


Рис. 315. Упаривание пенящихся жидкостей в вакууме.

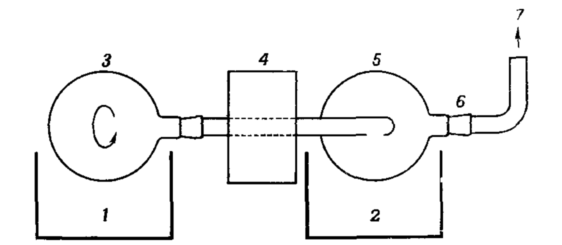


Рис. 316. Роторный испаритель.

1 — водяная баня; *2* — охлаждающая баня; *3* — вращающаяся колба для упаривания; *4* — мотор; *5* — приемник дистиллата; *6* — уплотнение (металл или тефлон); *7* — к насосу.

часто бывает достаточно погрузить всю колбу, в которой проводят упаривание, в нагретую баню. Образующаяся пена при контакте с нагретыми стенками колбы разрушается и стекает на дно колбы. Рекомендуется также энергично встряхивать колбу в процессе упаривания.

Прибор для более эффективного упаривания сильно пенящихся растворов изображен на рис. 315. Такой прибор можно легко собрать из деталей приборов для вакуумной перегонки. Вместо капилляра в перегонную колбу вводят примерно на $^1/_3$ высоты тонкую трубку с краном. Прибор, снабженный эффективным холодильником, эвакуируют и нагревают, после чего постепенно вливают через трубку раствор с таким расчетом, чтобы он

успевал испариться на нагретых стенках колбы и не накапливался на дне колбы. На таком же принципе основан *испаритель Геде и Штрауба* [7], в котором можно упаривать до 100 *мл* жидкости за 5 *мин.*

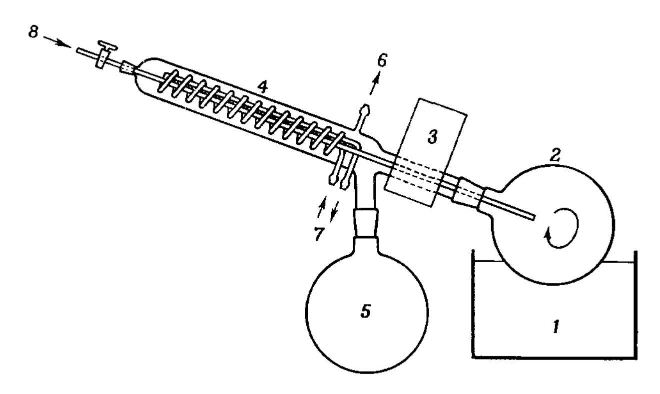


Рис. 317. Роторный испаритель Буча.

1 — водяная баня; *2* — вращающаяся колба для упаривания; *3* — мотор и уплотнение; *4* — водяной холодильник с двойной циркуляцией воды; *5* — приемник дистиллата; *6* — к вакуумному насосу; *7* — вход и выход воды; *8* — подача упариваемой жидкости.

В тех случаях, когда это допускается условиями опыта, можно очень эффективно предотвращать образование пены прибавлением нескольких капель октилового или децилового спирта, а также жидких силиконовых добавок, предотвращающих вспенивание.

В некоторых случаях можно бороться с образованием пены, применяя *насадки Янтцена* и *Шмальфуса* [9] или *теплообменник Эдди* [6].

Наиболее эффективный способ удаления воды при низких температурах — упаривание при помощи роторных испарителей. Существует несколько разновидностей таких испарителей, которые все основаны на одном и том же принципе. Колба с упариваемой жидкостью, вращающаяся в наклонном положении вокруг своей оси, присоединена к эффективному водяному холодильнику или к ловушке, охлаждаемой льдом, и далее к источнику вакуума. При вращении колбы на ее внутренней поверхности постоянно образуется пленка жидкости, а ее внешняя поверхность равномерно нагревается на бане. В этих условиях перегрев и вскипание жидкости исключаются, а испарение благодаря большой поверхности протекает

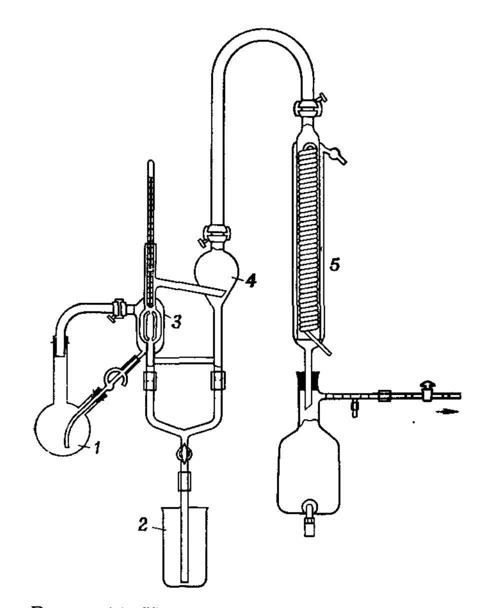


Рис. 318. Циркуляционный испаритель.

1 — генератор пара (может быть заменен термостатом с циркулирующей жидкостью); *2* — сосуд для упариваемой жидкости; *3* — нагреватель (теплообменник): пар или подогретая вода проходят через рубашку, упариваемая жидкость нагревается во внутренних трубках, имеющих большую поверхность; *4* — колба испарителя; *5* — эффективный холодильник.

очень быстро. На рис. 316 изображен простой роторный испаритель, который можно легко сконструировать в лаборатории. Вращающаяся колба и конденсатор, охлаждающиеся льдом или проточной водой, присоединены к вакуумному насосу при помощи металлической или стеклянной трубки, присоединенной в свою очередь к стеклянному шлифу прибора. Для уплотнения соединений применяют вазелин. На рис. 317 изображена схема роторного испарителя с водяным холодильником. При хорошем уплотнении в этом испарителе можно работать в вакууме до 0,1 *мм рт. ст.* Скорость упаривания водных растворов в вакууме водоструйного насоса из колбы емкостью 1 *л* составляет около 500 *мл/час.*

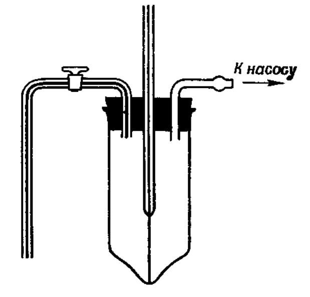


Рис. 319. Кюветы для упаривания вязких жидкостей.

Универсальным прибором большой эффективности является *циркуляционный испаритель*, изображенный на рис. 318. При соответствующем подборе запасных частей этот прибор можно использовать также для кристаллизации, регенерации растворителей, подогрева водяного пара и вакуумной экстракции твердых веществ. Большими преимуществами циркуляционного испарителя являются удобство обслуживания, высокая эффективность при низких температурах и полная безопасность при упаривании пенящихся растворов. Вакуум в испарителе создается обычно при помощи водоструйного насоса.

Испаритель снабжен эффективным холодильником большого диаметра, который соединен с самим испарителем при помощи широкого теплообменника. Все части прибора соединены шаровыми шлифами.

Сам испаритель сконструирован на принципе непрерывной циркуляции. Из подсобного сосуда жидкость, предназначенная для упаривания, через кран подается в оба колена испарителя. В трубках теплообменника, через который пропускают воду или водяной пар, испаряемая жидкость нагревается и поднимается быстрее, чем во втором колене. Из теплообменника жидкость поступает в испарительный сосуд, где она растекается по стенкам. Часть воды испаряется и конденсируется затем в холодильнике, а упаренный раствор стекает во второе колено. Скорость упаривания воды в вакууме водоструйного насоса при 20° достигает 2,5—3 *л* в час. Пена в основном разбивается при поступлении жидкости в испарительный сосуд. В тех случаях, когда пена особенно устойчива, прибор наполняют чистой водой и только после приведения испарителя в действие начинают понемногу прибавлять подлежащий упариванию раствор.

После упаривания до минимального объема (100 *мл* для стандартного прибора и 50 *мл* для приборов меньшего размера) вакуумный насос отключают и концентрированный раствор сливают через нижний кран.

Испаритель нагревают водяным паром, получаемым в специальном генераторе, или водой, которая подается в теплообменник из ультратермостата.

Циркуляционный испаритель можно собрать в любой лаборатории. Наиболее сложную его составную часть — стеклянный холодильник с многократной циркуляцией охлаждающей воды — можно заменить медным холодильником, остальные же части испарителя могут быть изготовлены любым стеклодувом. Прибор может быть использован и для ряда других операций (экстракция и т. п.).

Если во время упаривания выделяется кристаллическое вещество и объем жидкости, которую надо упарить, невелик, то упаривание проводят в широких кюветах (рис. 319).

4. ЛИОФИЛЬНАЯ СУШКА

4.1. Общие принципы и преимущества метода лиофилизации

Температура кипения воды при 4,6 *мм рт. ст.* равна 0°, а при 0,034 *мм рт. ст.* составляет —50°. При этой температуре вода, разумеется, замерзнет, и поэтому процесс упаривания представляет собой типичную возгонку. Принцип проведения *лиофильной* сушки весьма прост. Водный раствор полностью замораживают в тонком слое и выдерживают в вакууме 0,01—2 *мм рт. ст.* Благодаря быстрому испарению воды замороженный раствор постоянно охлаждается. Удаляемые водяные пары улавливают в охлаждаемых ловушках или при помощи поглотителей.

Основные преимущества метода лиофильной сушки следующие:

1) в процессе упаривания продукт находится при *низкой температуре*. Это имеет особенно важное значение для обезвоживания белков, антибиотиков, вирусов, микроорганизмов и нестабильных фармацевтических продуктов;

2) лиофилизация не сопровождается *вспениванием*;

3) благодаря низкой температуре *удается обезвоживать* вещества, которые при обычной перегонке захватываются водяными парами;

4) в процессе упаривания *объем смеси меняется очень мало*, благодаря чему образуются мелкокристаллические продукты, которые вследствие своей исключительно большой поверхности легко растворяются при дальнейших операциях (например, лиофилизированный белок растворяется в воде в течение нескольких секунд);

5) метод лиофилизации применим также для высушивания *гидрофобных веществ*, в том числе нестабильных липидных компонентов липопротеидов;

6) так как во время всей операции продукт находится при низкой температуре, *нет опасности его микробиологического разрушения*, а *ферментативное расщепление* сведено до минимума;

7) поскольку работу проводят в относительно глубоком вакууме, нет опасности окисления нестабильных веществ *кислородом воздуха*;

8) полученные продукты *содержат около 0,5% влаги*, благодаря чему их можно хранить длительное время, не опасаясь их разрушения микроорганизмами.

4.2. Техника лиофильной сушки

Всегда следует стремиться к тому, чтобы лиофилизируемый раствор *замерз возможно быстрее*. При медленном замораживании увеличивается концентрация растворенного вещества в еще незамерзшей части жидкости, что может привести к различным затруднениям. Быстрое замораживание жидкости может быть достигнуто несколькими способами. Наиболее простой и чаще всего употребляемый в лаборатории способ состоит в следующем: колбу вращают рукой в наклонном положении в бане со спиртом, охлажденным до —40°, или со смесью твердой углекислоты со спиртом или ацетоном. Колбу наполняют замораживаемым раствором, примерно на $^1/_5$ объема. После образования слоя замерзшего раствора на поверхности колбы содержимому дают полностью застыть при температуре от —20 до —40°. Для замораживания больших количеств жидкости было предложено спе-

циальное вращающееся устройство, в котором колбы с раствором интенсивно вращаются вокруг своей оси при —40°. Замерзающая жидкость образует на стенках слой с относительно большой поверхностью.

Другой, менее употребительный *способ замораживания заключается в удалении части воды в вакууме*, причем замораживание происходит за счет теплоты испарения воды. Этот способ применяют только в промышленности. Гривс [8] устранил вспенивание при упаривании белковых препаратов тем, что предложил эвакуировать раствор в пробирках, помещенных в центрифугу. Центробежная сила препятствует образованию пены, и раствор намерзает на внешних стенках пробирки.

В качестве источника вакуума при лиофильной сушке в лаборатории удобнее всего использовать масляные насосы. При этом следует разграничивать две стадии сушки: первая заключается в удалении при помощи масляного насоса воздуха из аппаратуры до остаточного давления 10^{-2}—10^{-3} *мм рт. ст.*, а вторая — в удалении водяных паров до получения продуктов с определенной конечной влажностью. В случае аппаратуры большого объема для успешного проведения первой стадии требуются многоступенчатые масляные насосы с большой производительностью.

Водяные пары улавливают двумя способами.

1. Пары улавливают при помощи *охлаждаемых ловушек*. При удачной конструкции конденсирующего устройства оптимальная температура ловушек (около —40°) может быть достигнута при помощи охлаждающего компрессора. При этой температуре упругость паров воды равна 0,09 *мм рт. ст.* Поэтому использование масляного насоса, дающего вакуум, более глубокий чем 10^{-2} *мм*, в данном случае не имеет смысла. Решающее значение для успешного проведения сушки имеет температура ловушки: чем ниже температура ловушки, тем более высокий вакуум достигается в приборе и тем меньше остаточная влажность высушенного продукта.

Обычно для охлаждения ловушек используют смесь твердой углекислоты со спиртом. Для конденсации 1 *г* льда требуется примерно 6 *г* твердой углекислоты.

В промышленных установках часто объединяют устройство для конденсации воды и источник вакуума: водяные пары направляют непосредственно в многоступенчатый паровой эжектор, который поддерживает вакуум порядка 10^{-2} *мм рт. ст.* Лабораторная аппаратура для лиофильной сушки, как правило, снабжается охлаждающим компрессором.

2. Пары улавливают *химическими поглотителями* в специальных сосудах. В качестве поглотителя воды можно использовать безводный хлористый кальций (90 *г* на 1 *г* воды), едкий натр, пятиокись фосфора (3 *г* на 1 *г* воды) и т. п.

Колесов [4] рекомендует для небольших количеств растворов *безводный сульфат кальция*. В отличие от пятиокиси фосфора и хлористого кальция сульфат кальция продолжает поглощать водяные пары и после увлажнения верхнего слоя. Он имеет почти такую же осушающую способность, как едкое кали (остаточное количество влаги над ним в 1 *л* воздуха при 25° составляет 0,004 *мг*), и примерно в 100 раз более эффективен, чем концентрированная серная кислота. Осушающая способность последней очень мала — 1 *кг* кислоты может поглотить максимально 20 *мл* воды.

В промышленности в качестве поглотителей влаги иногда используют гигроскопичные охлажденные растворы солей. Так, например, в некоторых промышленных установках раствор хлористого лития, охлажденный до 0°, подают в конденсирующее устройство прибора для лиофильной сушки, где он уменьшает количество водяных паров. Регенерированный

упариванием и охлажденный раствор снова возвращают в конденсирующее устройство.

В лабораториях обычно выгоднее всего конструировать приборы для лиофильной сушки, основанные на принципе поглощения паров воды

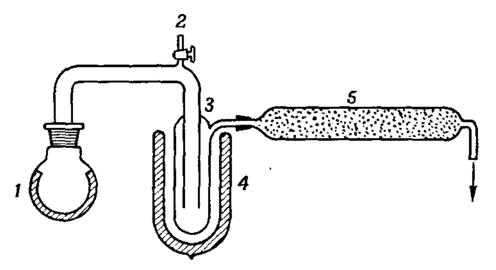


Рис. 320. Лабораторный прибор для лиофильной сушки.

1 — колба с высушиваемым веществом; *2* — кран для впуска воздуха; *3* — охлаждаемая ловушка для паров воды; *4* — сосуд Дьюара; *5* — химический поглотитель.

химическими поглотителями. Удобно присоединять приборы для лиофильной сушки к охлаждающим линиям с температурой охладительной смеси от —20 до —60°.

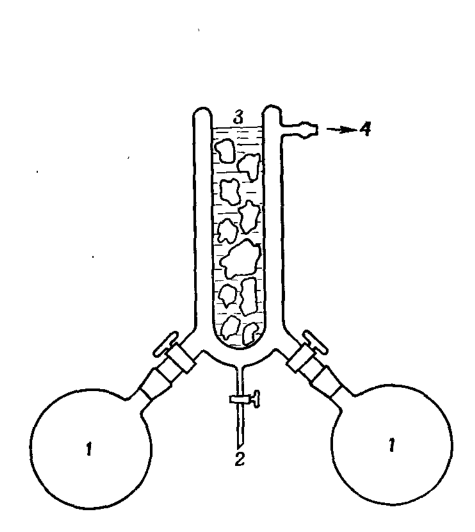


Рис. 321. Лабораторное устройство для лиофильной сушки.

1 — колбы с высушиваемым веществом; *2* — кран для спуска конденсата по окончании сушки; *3* — сосуд с твердой углекислотой в ацетоне или хлороформе; *4* — к насосу.

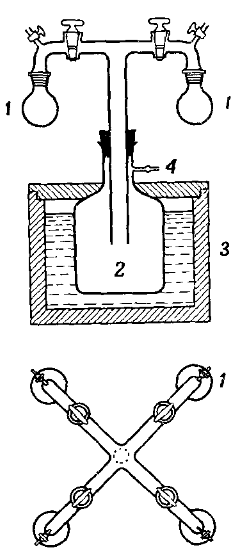


Рис. 322. Большой лабораторный прибор для лиофильной сушки.

1 — колбы с высушиваемым веществом; *2* — сосуд для замораживания водяных паров; *3* — охлаждающая баня; *4* — к насосу.

В процессе сушки большинство продуктов благодаря интенсивному испарению воды охлаждается до слишком низких температур, вследствие чего упаривание замедляется. Поэтому рекомендуется погружать колбы в баню с температурой 20—30°.

Точную *информацию о ходе сушки и степени дегидратации* при работе в лабораторном масштабе получить трудно. Приблизительно можно оценить, продолжается ли процесс осушения продукта или он уже сухой по тому, охлаждается ли колба с осушаемым веществом или нет. Более точную информацию можно получить, поместив в лиофилизируемый раствор термопару. Когда температура начинает повышаться выше 0° и продукт остается твердым, сушку можно считать законченной.

Приближенно можно считать, что за 1 *час* испаряется слой льда толщиной примерно 1 *мм*. Скорость испарения, однако, во многом зависит от типа прибора. На последней стадии сушки (от 5 до 0,5% влаги) вещества осушаются более медленно, и для удаления остаточного количества воды обычно требуется больше времени, чем для удаления основной массы воды.

Иногда комбинируют два способа конденсации: главную массу воды (до остаточной влажности около 2%) удаляют при помощи охлаждаемой ловушки, а досушивание (до остаточной влажности 0,5%) проводят с применением химического поглотителя.

Удобные и доступные типы приборов для лиофильной сушки изображены на рис. 320—322. Первые два прибора предназначены для охлаждения смесью твердой углекислоты и спирта или ацетона, а последний — для присоединения к охлаждающим линиям. При употреблении медного сосуда для вымораживания емкостью около 10 *л* (рис. 322) можно лиофилизировать вещество в 10—15-литровых колбах.

4.3. Применение лиофильной сушки

В синтетической органической химии при работе с низкомолекулярными веществами лиофильную сушку используют сравнительно редко. Однако она широко применяется в химии высокомолекулярных природных веществ, биохимии, фармацевтическо-биохимическом производстве и биологии.

Лиофильная сушка является конечной стадией в производстве пенициллина, стрептомицина и некоторых витаминных препаратов.

Новейшая техника фракционирования и консервирования плазмы крови при низких температурах, разработанная Коном с сотрудниками, включает стадию быстрого высушивания конечных продуктов лиофильной сушкой. Сконструировано оборудование, позволяющее упаривать этим способом тысячи литров воды в день.

Современная техника лиофильной сушки не менее важна для исследований бактериальных токсинов, при приготовлении больших количеств чистых белков для работ, связанных с установлением их строения, и в энзимологии. Путем лиофилизации можно легко законсервировать ряд биологических сред.

Некоторые бактериальные и вирусные культуры можно после лиофилизации долгое время сохранять в вакууме. В случае необходимости через несколько лет такую культуру можно снова перенести в нормальные физиологические условия и вызвать ее размножение. Так были законсервированы культуры *Haemophilus influenzae*, *Neisseria gonorrheae*, *Eberthella typhosa*, а также вирус гриппа, холерный вибрион, бактериофаги и многие другие.

Большое значение имеет применение одной из модификаций лиофильной сушки для изучения тканей в гистологии и цитологии.

В пищевой промышленности лиофильную сушку используют для получения сушеных овощей, растворимого кофе, сушеного свежего мяса и других продуктов.

Детальное описание отдельных технических вариантов лиофилизации приведено в монографии [3] и в статьях [1, 2, 4, 5].

ЛИТЕРАТУРА

Обзорные работы

1. Beckett L., J. Sci. Instr., Suppl., **1**, 66 (1950).
2. Carman P., Trans. Faraday Soc., **44**, 529 (1948).
3. Flosdorf E. W., Freeze-Drying, New York, 1949.
4. Колесов С. Г., Высушивание микроорганизмов и биопрепаратов, Сельхозгиз, М., 1952.
5. Neumann K. H., Grundriss der Gefriertrocknung, 2. Aufl., Musterschmidt, Göttingen, 1955.

Оригинальные работы

6. Eddy C. W., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **4**, 198 (1932).
7. Gade W., Straub W., Biochem. Z., **165**, 247 (1925).
8. Greaves R., Nature, **153**, 485 (1944).
9. Jantzen E., Schmalfuss H., Chem. Fabrik, **3**, 61 (1934).

ГЛАВА **XIV**

Адсорбция

В. ГЕРОУТ

1. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Методы выделения, разделения или очистки органических веществ чаще всего основаны на явлении *адсорбции*, возникающем на границе твердое вещество — жидкость и твердое вещество — газ (или пар). С введением в практику распределительной газовой хроматографии (см. гл. XVIII) для разделения веществ стали использовать также явления адсорбции на границе газ — жидкость.

Силы, которыми частицы вещества удерживаются на границе фаз, могут быть самыми различными по своей природе — от слабых физических сил взаимодействия, например вандерваальсовых сил (*физическая адсорбция*), до значительных сил взаимодействия, приближающихся по величине к силам *химических связей* (хемисорбция) [3, 4]. Как правило, нельзя точно определить, за счет каких сил в действительности происходит адсорбция. Физическая адсорбция связана с небольшим изменением энергии частиц, а следовательно, и с выделением незначительного количества тепла, тогда как при хемисорбции выделение тепла является таким же обычным явлением, как и при химических реакциях.

Прочность адсорбции прежде всего определяется свойством поверхности. Практически наиболее часто встречающийся случай — адсорбция твердых веществ — подробно исследован еще Лэнгмюром [26]. В твердых веществах только частицы поверхностного слоя могут взаимодействовать с посторонними молекулами. В отличие от аморфных веществ в кристаллах поверхностные силы сродства распределены равномерно по всей поверхности. Особого внимания заслуживают определенные места на поверхности адсорбента, в которых адсорбционные силы исключительно велики и часто даже качественно отличаются от адсорбционных сил на остальной поверхности. Эти «активные» центры часто оказывают отрицательное влияние на ход адсорбционных процессов разделения веществ, так как они способны исключительно прочно удерживать адсорбированные молекулы.

В соответствии с химическим составом адсорбентов различают *полярные* (*гидрофильные*) и *неполярные* (*гидрофобные*) адсорбенты. К первой группе относится большинство веществ, употребляемых для адсорбции (например, окись алюминия и другие окиси металлов, гидроокиси и соли металлов и т. п.), ко второй группе — различные сорта активированного угля, некоторые органические смолы и т. п.

Упорядоченное строение поверхности может иметь исключительно большое влияние на адсорбционные свойства материала. Если величина адсорбируемых частиц больше, чем размеры ровных участков на поверхности

21 Заказ № 207

адсорбента, то силы сродства проявляются в значительно меньшей степени, чем по отношению к частицам меньшего размера или к частицам плоской формы. Поэтому *увеличение пористости* адсорбента повышает адсорбционные свойства в значительно большей степени, чем его измельчение. Обычно употребляемые адсорбенты обладают весьма значительной пористостью. При этом очень важно, чтобы размеры их пор были больше величины адсорбируемых частиц. В противном случае при адсорбции удерживаются лишь небольшие молекулы, так как только они имеют доступ к значительной части поверхности адсорбента. На этом принципе основаны так называемые молекулярные сита (см. стр. 329).

При оценке прочности адсорбции необходимо учитывать *химические свойства* и *структуру молекул* адсорбируемого вещества, а также *влияние среды*, из которой происходит адсорбция (например, конкуренцию молекул растворителя, из которого адсорбируется вещество, и т. п.). Эти вопросы подробно рассматриваются в гл. XV.

При контакте некоторых твердых веществ с растворами *веществ, способных к ионизации*, часто происходит диссоциация за счет образования нерастворимых соединений с твердым адсорбентом; одновременно в раствор переходят освобождающиеся при этом ионы с противоположным зарядом. В таком случае речь идет собственно уже не об адсорбции, а об *обмене ионов* (см. гл. XX).

Адсорбцию газов или растворимых веществ можно наглядно представить при помощи так называемых *изотерм адсорбции*, т. е. графического изображения зависимости удельного количества вещества, адсорбированного данным адсорбентом, от концентрации при условии установления равновесия. Данные, необходимые для построения изотерм адсорбции, получают опытным путем. Концентрацию газов измеряют, как правило, в единицах давления, а в случае растворов — в граммах на 1 *л*, в молях на 1 *л*, в мольных долях и т. п. Измерения проводят при постоянной температуре (откуда и возникло название изотерма адсорбции). Отдельные точки кривой при изучении адсорбции из растворов получают обычно определением разницы между концентрацией раствора до контакта с адсорбентом и после установления равновесия в контакте с адсорбентом.

Отбирают определенный объем или весовое количество раствора известной концентрации и переносят его в сосуд, закрытый пришлифованной пробкой. Прибавляют произвольное (но постоянное) количество адсорбента, перемешивают смесь и помещают ее в термостат. В термостате смесь периодически перемешивают до установления равновесия. Жидкость отделяют от адсорбента, и в аликвотной пробе определяют количество растворенного вещества. На основании полученных таким образом данных строят изотерму адсорбции, откладывая на оси абсцисс количество адсорбированного вещества в молях (на единицу веса адсорбента), а на оси ординат концентрацию раствора, полученную после установления равновесия.

При измерении изменения концентрации раствора адсорбент отделяют фильтрованием, центрифугированием или декантацией. Концентрацию можно определять любым способом, например упариванием растворителя и взвешиванием остатка, измерениями физических констант (коэффициент преломления, плотность, оптическая активность и т. д.) или же при помощи колориметрических измерений.

Время, необходимое для достижения равновесного состояния, находят, измеряя концентрации растворов в контакте с одним и тем же количеством адсорбента через различные интервалы времени. Через определенное время, необходимое для установления равновесия, концентрация больше не изменяется.

На рис. 323, *а — г* схематически изображены некоторые наиболее типичные формы изотерм адсорбции.

Линейная изотерма (рис. 323, *а*) характерна для сильно разбавленных растворов. В этом случае количество адсорбированного вещества q пропорционально концентрации c. Графически такая зависимость изображается прямой, а соответствующее уравнение имеет вид

$$a = kc, \qquad (1)$$

где k — константа, зависящая от свойств адсорбента, растворителя и растворенного вещества.

Практически количество адсорбированного вещества на весовую единицу адсорбента в процессе адсорбции приближается к некоторой постоянной величине, так как поверхность адсорбента при определенной концен-

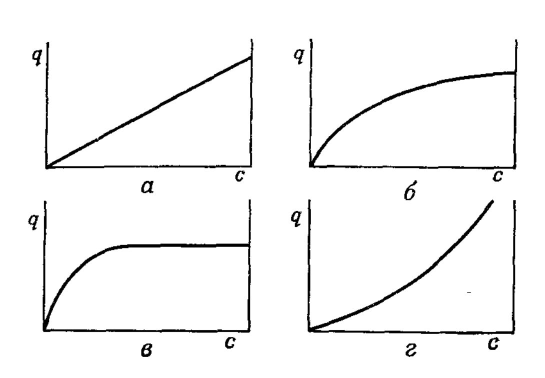


Рис. 323. Типичные формы изотерм.

Рис. 324. Изотермы адсорбции бинарных смесей.

Кривые *Iа—в* соответствуют S-изотермам, кривые *IIа* и *IIб* — U-изотермам.

трации постепенно насыщается. В этом случае изотерма имеет характерную форму (рис. 323, *б*, так называемая *изотерма Фрейндлиха*, или рис. 323, *в* — *изотерма Лэнгмюра*). Изотерма Фрейндлиха [22] выражается уравнением

$$a = kc^{1/n}, \qquad (2)$$

где k и n — константы.

Истинную форму изотермы при небольших значениях констант адсорбции можно вычислить по уравнению Лэнгмюра [13]

$$a = \frac{k_1 c}{1 + k_2 c}, \qquad (3)$$

где k_1 и k_2 — константы.

Изотерма, изображенная на рис. 323, *г*, встречается очень редко.

При изучении адсорбции жидких веществ из бинарных смесей можно использовать другой способ изображения изотерм адсорбции. В этом случае на ось абсцисс наносят количество одного из компонентов в молях, а на ось ординат — изменение концентрации после установления равновесия в контакте с адсорбентом. Таким образом получают кривые, изображенные на рис. 324. Кривые *IIа* и *IIб* показывают, что во всем интервале концентрации от 0 до 1 моля один из компонентов смеси адсорбируется в большей степени, чем другой. Кривые *Iа — Iв* получают в том случае, когда до определенной концентрации преимущественно адсорбируется одно веще-

ство, а по достижении определенного соотношения компонентов начинает в большей степени адсорбироваться второе вещество. Кривые типа *IIа* и *IIб* по их форме называют U-*изотермами*, а кривые *Iа* — *Iв* — S-*изотермами* [24]. В случае S-изотерм всегда имеется такое соотношение компонентов, при котором оба они адсорбируются в одинаковой степени. При этой концентрации компонентов состав смеси в процессе адсорбции не изменяется [24].

2. ПРИМЕНЕНИЕ АДСОРБЦИИ В ЛАБОРАТОРИИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В органической химии адсорбцией издавна пользовались для *осветления* и *обесцвечивания* растворов, для удаления мути, окрашенных примесей и т. п. Иногда для очистки органических соединений применяют избирательную адсорбцию одного или нескольких веществ из смеси. При этом очищаемое вещество может быть либо сконцентрировано в исходном растворе, либо, наоборот, избирательно адсорбировано. Этот способ очистки имеет значение при выделении некоторых веществ из сложных природных смесей. Гораздо чаще, однако, в органической химии вместо избирательной адсорбции используют адсорбционную хроматографию, вошедшую в практику в 30-х годах нашего века. Этот метод подробно рассмотрен в гл. XV.

Адсорбция имеет большое значение также при *получении, очистке и анализе газов*. Улавливание газов методом адсорбции применяют лишь в промышленности. Лабораторные методы очистки и сушки газов детально описаны в разделе, посвященном адсорбционному газовому анализу (гл. XVIII).

Обогащение веществ на границе газ — раствор можно использовать для их фракционирования. На аналогичных явлениях основана также флотация, которая имеет большое значение в промышленности при получении концентратов из руд.

3. АДСОРБЕНТЫ И РАСТВОРИТЕЛИ

Для адсорбции из растворов употребляют, как правило, *порошкообразные адсорбенты*. Перечень и свойства наиболее употребительных адсорбентов приведены в гл. XV. Более подробно свойства адсорбентов рассмотрены в двух монографиях Дейца [5, 6]. При обычной адсорбции с целью увеличения поверхности можно применять очень мелкие порошкообразные адсорбенты. Такие материалы нельзя, однако, использовать для хроматографии, так как колонки, наполненные ими, мало проницаемы для жидкостей.

Для осветления экстрактов природных веществ часто применяют адсорбцию на *осадках*, выделяемых непосредственно из осветляемых растворов. Преимущество этого метода заключается в том, что при выделении из раствора твердых частиц образуются осадки с очень большой активной поверхностью. Для получения таких осадков употребляют соли металлов, например свинца, ртути, кадмия, алюминия и т. п. В некоторых случаях можно вызвать образование осадков за счет коагуляции имеющихся в экс-

трактах белков (например, коагуляция альбумина при нагревании, коагуляция желатина таннином и т. п.).

Иногда употребляют *коллоидные гели*, которые заранее освобождают от солей для того, чтобы на поверхности геля не происходил обмен ионов. Более детальные сведения об этих веществах приведены в разделах, посвященных методам осветления и адсорбции из растворов.

4. ОСВЕТЛЕНИЕ РАСТВОРОВ

Посредством адсорбции можно удалить не только вещества, присутствующие в смеси в виде истинного раствора, но и вещества, находящиеся в коллоидальном состоянии. Экстракты природных материалов, как правило, не бывают прозрачными и содержат некоторые вещества в виде очень мелких суспендированных или коллоидальных частиц. Такие мелкие частицы нельзя удалить ни фильтрованием, ни центрифугированием, однако их часто удается отделить при помощи порошкообразных адсорбентов (активированный уголь, окись алюминия, гидроокись алюминия, силикагель). Часто для осветления достаточно добавить к раствору диатомитовой земли или измельченной целлюлозы.

Осветление растворов при помощи адсорбентов основано на том явлении, что большинство адсорбентов в растворе электролитов имеет положительный или отрицательный заряд. Если поверхностный заряд адсорбента по знаку противоположен заряду частиц, которые необходимо удалить из раствора, то адсорбент может очень эффективно способствовать осветлению и удалению примесей [3]. Отрицательный поверхностный заряд имеют, например, такие адсорбенты, как силикагель, сульфиды металлов, активированный уголь, целлюлоза, а положительный заряд — гидроокиси металлов, окись алюминия и т. д.

Для того чтобы успешно проводить осветление растворов, необходимо знать характер удаляемых примесей. Например, для удаления кислых веществ лучше работать при более низких значениях pH, а большинство загрязнений смолистого характера лучше всего удалять адсорбцией на активированном угле при pH 4—5. Поэтому рекомендуется сорта активированного угля, имеющие щелочную реакцию, обрабатывать разбавленной кислотой, а затем водой и лишь после этого использовать их для удаления примесей.

При употреблении порошкообразных адсорбентов осветление можно проводить простым размешиванием раствора с осветляющей добавкой с последующим фильтрованием или центрифугированием.

Для осветления растворов употребляются также *специальные сорта фильтровальной бумаги*, импрегнированные подходящими адсорбентами. Наиболее известны сорта бумаги с добавками активированного угля или диатомита. В некоторых случаях для осветления раствора достаточно профильтровать его через такую фильтровальную бумагу.

Для осветления экстрактов растений часто используют то обстоятельство, что они содержат ряд веществ (органические кислоты, дубильные вещества и т. п.), образующих с растворимыми солями металлов *объемистые осадки с большой активной поверхностью*. Для такого осветления употребляют ацетаты кадмия, ртути, меди, алюминия и, чаще всего, ацетат свинца. Раствор какой-либо из указанных солей прибавляют к осветляемому раствору до тех пор, пока не образуется осадок. Осадок отфильтровывают

и из осветленного фильтрата избыток ионов металла удаляют пропусканием сероводорода. Образующийся сульфид металла также обладает адсорбционными свойствами, вследствие чего происходит дальнейшее осветление и обесцвечивание раствора. При этом способе очистки в растворе остается уксусная кислота.

Если в растворе присутствуют анионы, образующие с ионами металлов нерастворимые осадки, то его можно осветлить при помощи *соответствующих солей*. Часто бывает достаточно осадить из раствора сульфид металла. При применении солей алюминия рекомендуется гидролизовать их аммиаком, так как при этом выделяется гидроокись алюминия с большой эффективной поверхностью.

Реже для осветления растворов используют осадки, образующиеся при *коагуляции добавленных к раствору белков*. Так, для осветления экстрактов некоторых растений используют яичный альбумин, который при нагревании образует очень объемистый осадок, или желатину, образующую осадок при добавлении таннина.

Осветление при помощи коагулированных белков применяют в некоторых отраслях пищевой промышленности (виноделие и т. п.). Перспективными средствами для осветления экстрактов являются синтетические смолы типа сополимеров винилацетата и малеиновой кислоты [23, 38].

5. ОБЕСЦВЕЧИВАНИЕ РАСТВОРОВ

При обработке и обесцвечивании растворов, содержащих окрашенные примеси, часто применяют *адсорбенты*. Так, адсорбцией удаляют окрашенные полимерные загрязнения, которые затрудняют кристаллизацию веществ из-за того, что они легко адсорбируются на поверхности возникающих в растворе кристаллов. При удалении окрашенных примесей не следует добиваться полного обесцвечивания раствора, так как загрязнения, которые слабо адсорбируются, не мешают кристаллизации.

Для обесцвечивания растворов чаще всего употребляют различные сорта активированного угля (в полярных растворителях) или окись алюминия, которая, наоборот, наиболее эффективна в неполярных средах. Активированный алюминий можно использовать для обесцвечивания растворов в растворителях обоих типов.

Так как для установления адсорбционного равновесия необходимо определенное время, раствор *нагревают или кипятят* с адсорбентом. Адсорбент можно удалить по охлаждении фильтрованием или центрифугированием.

При обесцвечивании следует обходиться минимальным количеством адсорбента, так как последний всегда адсорбирует не только загрязнения, но и сам продукт. Поэтому употребление чрезмерно большого количества адсорбента всегда связано с относительно большими потерями очищаемых продуктов.

Нагревание или кипячение растворов с активированным углем — одна из самых обычных операций в органических лабораториях. Если обесцвечивание растворов происходит за счет адсорбции, то нагревание, как правило, не оказывает положительного эффекта, так как количество адсорбируемых веществ при повышении температуры уменьшается. Кипячение оказывает некоторое положительное действие благодаря увеличению скорости диффузии и более интенсивному перемешиванию, однако такого же

результата можно добиться механическим перемешиванием раствора в течение несколько большего времени. Нагревание с активированным углем *может оказаться вредным в случае легко окисляющихся веществ*, которые реагируют с кислородом, адсорбированным на поверхности угля. Поэтому при работе с такими веществами лучше употреблять активированный уголь, предварительно освобожденный от кислорода. Для этого уголь кипятят с небольшим количеством чистого растворителя и к полученной суспензии прибавляют очищаемое вещество.

Часто нагревание обесцвечиваемого раствора с углем удобно проводить непосредственно перед кристаллизацией. При этом активированный уголь следует прибавлять к еще холодному раствору. Прибавление активированного угля к кипящему раствору вызывает интенсивное вскипание, так как мелкие частицы угля с большим количеством адсорбированных на них газов действуют на перегретый раствор, как очень эффективные «кипятильники».

При фильтровании обесцвеченных растворов мелкие частицы активированного угля проходят через фильтр. Поэтому следует употреблять плотные фильтры и первые порции фильтрата повторно фильтровать через тот же фильтр. Крупные поры фильтра во время фильтрования забиваются, и дважды профильтрованный раствор содержит уже значительно меньшее количество угля. При очистке веществ для анализа следует после обесцвечивания вещества углем перекристаллизовать его по возможности из неполярного растворителя. Кристаллические вещества, перекристаллизованные из гидрофильных растворителей, могут содержать значительные количества микроскопических частиц угля, которые не видны глазом, но при элементарном анализе могут вызвать значительные ошибки. Некристаллические вещества после обесцвечивания углем перегоняют или возгоняют.

Кислые вещества при обесцвечивании активированным углем *связывают содержащуюся в угле щелочь* и вследствие этого при элементарном анализе дают заметное количество золы. В этом случае необходимо активированный уголь предварительно обработать разбавленной кислотой, выпарить досуха и промыть водой.

Сравнительно редко в лаборатории применяют обесцвечивание веществ в неполярных растворителях (петролейном эфире, бензине, бензоле, четыреххлористом углероде, хлороформе и т. д.) при помощи активированной окиси алюминия. Этот адсорбент во многих случаях не уступает активированному углю, но в отличие от последнего благодаря своей зернистой структуре не проходит сквозь фильтр.

Обесцвечивание растворов можно осуществить также *фильтрованием через слой адсорбента*. Этот способ при употреблении окиси алюминия является наиболее удобным. Его можно использовать и при работе с активированным углем или другими адсорбентами, если этому не препятствуют слишком мелкие размеры частиц. При обесцвечивании небольших количеств веществ адсорбент помещают в трубку, в нижнем суженном конце которой находится комок ваты. При работе с большими количествами адсорбента и большими объемами фильтруемых растворов адсорбент помещают на фильтр в воронку Бюхнера или в обычную воронку, снабженную пластинкой из пористого стекла. При фильтровании раствора через столбик бесцветного адсорбента видно, как по мере насыщения адсорбента происходит его постепенное окрашивание. Такой способ обесцвечивания растворов в известной мере приближается к адсорбционной хроматографии.

6. АДСОРБЦИЯ ИЗ РАСТВОРОВ

Для того чтобы выделяемое адсорбцией вещество было сконцентрировано в небольшом объеме адсорбента, следует выбрать такую адсорбционную среду, чтобы адсорбция протекала возможно более селективно. Иными словами, необходимо учитывать избирательное сродство веществ к адсорбентам, рассматриваемое ниже в гл. XV. В некоторых случаях при подборе адсорбентов можно поступать по аналогии с описанными в литературе примерами выделения веществ. При выделении соединений неизвестного строения и с неизвестными химическими свойствами приходится проводить предварительные опыты в небольшом масштабе для получения необходимой информации.

Для адсорбционного выделения веществ иногда используют также осадки, выпадающие непосредственно из обрабатываемого раствора. Так, фосфатиды адсорбируют на *сернистом свинце* [31]; применение *осадка гидроокиси алюминия*, образующегося при действии гидроокиси бария на раствор сернокислого алюминия, описал Шенк [32].

Проще всего использовать для избирательной адсорбции гидроокись алюминия, которую можно приготовить различными способами [19, 39]. Такая гидроокись была, например, использована для выделения ферментов [36, 37].

Берто и Грассман ([19], стр. 36) следующим образом описывают приготовление C_γ-модификации коллоидной гидроокиси алюминия: к нагретому до 63° раствору 22 *г* сернокислого аммония в 600 *мл* воды прибавляют 100 *мл* 10%-ного раствора аммиака и смесь быстро нагревают до 58°. При интенсивном перемешивании к смеси прибавляют 150 *мл* раствора 76,6 *г* калиевых квасцов, подогретого до 58°; при этом температура смеси повышается до 61°. Смесь размешивают еще 15 *мин*, после чего ее переносят в сосуд для декантацин. Промывку проводят 5-литровыми порциями воды. Для удаления избыточного сульфата алюминия после четвертой декантации к следующей порции промывной воды прибавляют 80 *мл* 20%-ного раствора аммиака. Операцию промывания приходится повторять от 12 до 20 раз; вся операция занимает обычно не менее двух дней.

Суспендированную в воде гидроокись алюминия, как правило, можно использовать в течение нескольких месяцев (пока она не перешла в γ-модификацию). Об изменениин модификации гндроокнси можно судить по изменению ее внешнего вида (хлопьевидная вместо желатинообразной) и по уменьшению ее растворимости в кислотах и щелочах.

Из порошкообразных адсорбентов чаще всего используют различные сорта *активированного алюминия, окиси алюминия и активированного угля*. Анеурин и лактофлавин были выделены адсорбцией на фуллеровой земле, а лактофлавин — на *франколите* KL [35]. Пантотеновая кислота была выделена адсорбцией на *норите* [34].

Наиболее простой способ выделения веществ из растворов путем избирательной адсорбции мало чем отличается от осветления растворов активированным углем. Количество адсорбента, необходимое для поглощения вещества, размешивают с раствором до установления адсорбционного равновесия (иногда раствор подогревают), адсорбент отделяют фильтрованием, декантацией или центрифугированием и вымывают вещество подходящим растворителем.

Лучших результатов обычно можно добиться многократным повторением адсорбции и десорбции. Общее количество адсорбента можно разделить на несколько порций и проводить адсорбцию последовательно отдельными порциями. Таким образом удается более полно экстрагировать веще-

ство за один цикл. Кегль и Понс [25] этим способом выделяли биотин при помощи *активированного угля*.

Еще более близкие к количественным результаты получают при фильтровании растворов через столбик адсорбента так, как это было описано в разделе «Обесцвечивание растворов» (см., например, [2]). Этот способ ближе к адсорбционной хроматографии, при которой адсорбционные свойства сорбентов используются наиболее полно.

7. ВЫМЫВАНИЕ АДСОРБИРОВАННЫХ ВЕЩЕСТВ

Способы вымывания адсорбированных веществ подробно описаны в гл. XV. Вещества, связанные за счет ионного обмена, можно элюировать, изменяя величину рН, о чем более подробно будет сказано в гл. XX.

8. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИТА

Способность адсорбентов поглощать вещества в зависимости от величины их молекул впервые была подробно исследована на примере цеолитов [7]. В природе этот тип алюмосиликатов щелочных и щелочноземельных металлов, кристаллизующихся с определенным числом молекул воды, встречается относительно редко. Их отличительная способность состоит в том, что при нагревании они могут постепенно потерять всю кристаллизационную воду, причем кристаллическая решетка их изменяется. В результате образуется материал, очень богатый порами и каналами правильной формы и определенного размера. Для цеолитов характерно также, что внутренние поры имеют значительно больший диаметр, чем поры обычных адсорбентов. Свободное пространство внутри частиц цеолита после удаления кристаллизационной воды составляет более половины общего объема, занимаемого адсорбентом.

Диаметр поперечного сечения пор для некоторых молекулярных сит этого типа точно известен. К наиболее известным природным цеолитам относятся левинит, морденит, шабазит и фоязит, некоторые характерные свойства которых приведены в табл. 27.

Таблица 27

Состав некоторых природных цеолитов [10]

Цеолит	Приблизительный состав	Объем, занимаемый водой, *см*³/*г*	Объем пор, %
Морденит	$(Ca, K_2, Na_2)O \cdot Al_2O_3 \cdot 10SiO_2 \cdot 6,6H_2O$	0,135	28—33
Шабазит	$(Ca, Na_2)O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 6H_2O$	0,214	47—50
Левинит	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 5H_2O$	0,184	40
Фоязит	$(Na_2, Ca)O \cdot Al_2O_3 \cdot 5SiO_2 \cdot 10H_2O$	0,281	56

Химический состав цеолитов непостоянен и сильно колеблется в зависимости от места залегания. Он, кроме всего прочего, зависит от относительных количеств связанных Al_2O_3 и SiO_2. Отдельные цеолиты могут содержать различные количества связанных катионов Na^+, K^+, Ca^{2+}, Ba^{2+} и др. Эти катионы могут обмениваться в подходящей среде, вследствие чего цео-

литы могут служить хорошими ионообменниками. Следствием обмена ионов являются, однако, определенные изменения в размерах кристаллической решетки. Это явление может быть использовано для приготовления молекулярных сит с новыми свойствами.

В природе цеолиты образовались из перегретых водных растворов солей под давлением. Этот же принцип используется и для производства искусственных цеолитов [15—18, 27]. Часто молекулярные сита маркируют условными обозначениями 13X, 10X, 5A и 4A. Числа в этих обозначениях — это приближенный средний диаметр пор в ангстремах. Молекулярное сито 13X по своей структуре подобно фоязиту, т. е. представляет собой цеолит с максимальной пористостью, достигающей 56%.

Свойства цеолитов сильно отличаются от свойств других адсорбентов. В связи с правильной формой пор цеолиты адсорбируют молекулы только тех веществ, размеры которых позволяют им проникнуть в поры адсорбента. Емкость таких молекулярных сит очень велика, как правило, на несколько порядков выше, чем емкость других адсорбентов. Адсорбционные свойства цеолитов мало изменяются при повышении температуры до 100—200°. При более высоких температурах способность молекулярных сит адсорбировать органические молекулы быстро уменьшается, поэтому один из способов регенерации цеолитов состоит в нагревании до температур выше 200°.

Особенно энергично сорбируется цеолитами вода, благодаря чему молекулярные сита являются весьма эффективными и выгодными осушающими средствами.

В отсутствие воды молекулярные сита энергично адсорбируют ненасыщенные углеводороды. Их поэтому можно использовать (не только в лабораторном, но и в промышленном масштабе) для выделения обогащенной фракции ненасыщенных углеводородов (этилена, пропилена, ацетилена) из смеси их с насыщенными углеводородами.

На молекулярных ситах можно также разделить смеси углеводородов, сильно отличающихся друг от друга по величине молекул, например смеси *н*-парафинов и изопарафинов или смеси нафтеновых и ароматических углеводородов. *н*-Парафины проникают в цеолиты с диаметром каналов 5 Å. С увеличением длины алифатической цепи скорость адсорбции значительно уменьшается. Это явление можно использовать для избирательного отделения низкомолекулярных *н*-парафинов от изопарафинов и других углеводородов. При этом специфичность и полнота разделения значительно выше, чем при разделении на силикагеле.

Другое преимущество молекулярных сит заключается в их способности адсорбировать вещества из очень разбавленных растворов. Благодаря этому газы и жидкости удается высушить с помощью молекулярных сит до остаточной влажности, не превышающей 0,001%. Такая степень осушения достигается при применении молекулярных сит значительно легче, чем при использовании других осушающих средств (например, пятиокиси фосфора или хлористого магния).

Баррер разделил цеолиты по их адсорбционным свойствам на четыре группы: A, B, C и D (см. [14] и обзорные работы [1, 2, 9, 10]).

Группа A, к которой относятся природный и синтетический фоязиты, характеризуется наибольшим диаметром каналов. Цеолиты этой группы поглощают *н*-парафины и изопарафины (приблизительно до изооктана), а также вещества, которые избирательно разделяются на молекулярных ситах последующих групп. Основным признаком цеолитов этой группы является средний размер пор около 13 Å.

Группа В, в которую входят природный и синтетический шабазит, уже не адсорбирует изопарафины. На цеолитах этой группы быстро адсорбируются метан и этан, этилен и пропилен и, значительно медленнее, *н*-парафины от *н*-пропана до *н*-гептана. Размер внутренних пор молекулярных сит этой группы не превышает 5 Å.

Группа С включает цеолиты с еще более мелкими порами, чем цеолиты группы В. Цеолиты группы С не удерживают *н*-парафинов, кроме этана, но эффективно поглощают такие газы, как азот или двуокись углерода, а также водяные пары.

Цеолиты группы D, представителями которой являются, например, левинит и морденит, уже совершенно не удерживают углеводородов и хорошо адсорбируют лишь такие газы, как кислород и азот. Диаметр внутренних пор цеолитов этой группы составляет 3,8 Å.

К молекулярным ситам относятся не только цеолиты, но и некоторые другие вещества, например ряд ионообменников, при помощи которых удается разделять молекулы по их величине. Внутрь зерен таких ионообменников (в набухшем состоянии) могут проникать ионы небольшого диаметра и удерживаться в большом внутреннем объеме. Ионы большей величины могут, наоборот, удерживаться на относительно небольшой внешней поверхности зерен ионообменника. Разделение веществ по величине их молекул можно производить также при помощи так называемых ультрафильтров, пропускающих или не пропускающих компоненты смеси в зависимости от величины их молекул. При фильтровании гелей через столб такого «молекулярного сита» скорость продвижения вещества зависит от размера его молекул. К этому типу молекулярных сит относится, например, сефадекс (см. стр. 204).

9. ОЧИСТКА И ОСУШЕНИЕ ГАЗОВ АДСОРБЦИЕЙ

Для очистки и осушения газов в лабораториях применяют три основных метода: вымораживание, химическую адсорбцию и физическую адсорбцию примесей или влаги на твердых адсорбентах. Первые два метода рассмотрены в другой главе настоящей книги (стр. 577). Ниже изложены некоторые основные положения, касающиеся очистки газов методом физической адсорбции (см. также [7]).

Обычно для осушения и очистки газов их пропускают через столбик зерненого адсорбента, помещенного в осушительную колонку, U-образную трубку или прямую трубку между двумя тампонами стеклянной ваты или между двумя пластинками из пористого стекла. При этом, как правило, удаляются лишь примеси, содержащиеся в очищаемом газе лишь в небольшой концентрации. Характерными примерами могут служить удаление паров органических растворителей из воздуха при помощи активированного угля или очистка газа (чаще всего воздуха) при отсасывании его масляным насосом.

Применяемый для этой цели активированный уголь должен быть не порошкообразным, а крупнозернистым (величина зерен от 0,4 *мм* до нескольких миллиметров, причем размер пор следует подобрать в зависимости от особенностей поглощаемых веществ. При адсорбции низкокипящих растворителей или газов более удобен активированный уголь с мелкими порами; адсорбент с крупными порами более пригоден для адсорбции менее летучих веществ.

Эффективность адсорбции на угле сильно повышается при охлаждении адсорбента охлаждающей смесью сухого льда с органическими растворителями (метанолом, ацетоном и т. п.).

Для осушения воздуха и других газов адсорбцией чаще всего применяют силикагель или окись алюминия. Силикагель для осушения газов выпускается в двух формах: крупнопористый, служащий для удаления больших количеств влаги, и мелкопористый, предназначенный для досушивания. Степень насыщения силикагеля водой легко контролировать, если его зерна импрегнировать 1%-ным раствором хлористого кобальта. В безводном состоянии такой силикагель имеет голубую окраску, а по мере насыщения парами воды окрашивается в розовый цвет.

Еще более полно, чем силикагель, газы осушаются при помощи крупнозернистой окиси алюминия. Она может поглотить до 14% воды и позволяет снизить содержание паров воды в воздухе до 0,8 *мг/м*³.

Наиболее совершенными средствами для осушения газов являются некоторые цеолиты, имеющие по сравнению с силикагелем и окисью алюминия ряд преимуществ (см. стр. 329). Они обладают большой емкостью, упругость остаточных водяных паров над ними очень низка, осушение хорошо протекает не только при нормальной, но и при повышенной температуре (например, при 100°), тогда как другие адсорбенты при этой температуре уже отдают влагу.

При осушении газов следует учитывать их специфические свойства и возможность их химического взаимодействия с адсорбентом. Силикагель, например, удобен для осушения хлористого водорода, хлора и сернистого газа, но непригоден для осушения аммиака.

В некоторых случаях осушающая эффективность адсорбента повышается при его импрегнировании. Так, например, силикагель можно импрегнировать серной кислотой, крупнозернистый активированный уголь — хлористым кальцием и т. д. В этом случае адсорбент играет роль пористого носителя, а осушающим агентом является нанесенное на него вещество, эффективность которого повышается благодаря большой поверхности.

Рис. 325. Прибор Шютца для проведения флотации.

10. ФЛОТАЦИЯ

Концентрирование веществ за счет физических сил может происходить не только на границе твердой и жидкой или твердой и газообразной фаз, но и на *границе между жидкостью и газом*. При условии отделения веществ, накопляющихся в жидкой фазе, и постоянного обновления поверхности (как, например, при непрерывном образовании и отделении пены) это явление может быть использовано для фракционирования или очистки растворов органических веществ. Обзорные работы на эту тему были опубликованы Хессе [8] и Шедловским [11].

В общем случае фракционирование при помощи флотации сводится к продуванию газа (воздуха или азота) в виде мелких пузырьков через раствор. Поверхность пузырьков во время их прохождения через раствор обогащается поверхностно-активными веществами, которые переходят в пену, где и концентрируются. Отделяя пену, можно добиться разделения веществ, отличающихся друг от друга по степени поверхностной активности. Устройства для проведения флотации описаны в ряде оригинальных работ [12, 13, 29, 33] и монографий [8, 11].

На рис. 325 изображен простой прибор, предложенный Шютцем [33]. В этом приборе пена образуется в результате введения азота через капилляр на дне сосуда, наполняет пространство над жидкостью и попадает в присоединенный к прибору коленчатый приемник. Скорость подачи газа подбирают так, чтобы пена все время находилась на уровне верхнего отвода. При понижении стабильности пены, наступающем вследствие удаления из раствора того или иного поверхностно-активного вещества, пена перестает попадать в приемник. Полученную фракцию отделяют, после чего давление газа повышают так, чтобы пена снова начала попадать в приемник. Таким образом можно отделить следующий компонент смеси с меньшей поверхностной активностью. Отделенную от раствора пену разрушают отстаиванием или центрифугированием.

Этим способом были разделены некоторые красители, белки [12, 29, 30], ферменты, желчные кислоты [13] и т. п. В производстве сахара флотацию используют для отделения сапогенинов сахарной свеклы.

ЛИТЕРАТУРА

Обзорные работы

1. Barrer R. M., Ann. Reports, **41**, 31 (1944).
2. Barrer R. M., Quart. Rev. (London), **2**, 293 (1949).
3. Brunauer S., Physical Adsorption of Gases and Vapors, I, Princeton, 1943.
4. Cassidy H. G., Adsorption and Chromatography, в книге Weissberger, ed., Technique of Organic Chemistry, vol. V, New York, 1951.
5. Deitz V. R., Bibliography of Solid Adsorbents 1900—1942, Lancaster Press, Lancaster, 1944.
6. Deitz V. R., Bibliography of Solid Adsorbents 1943—1953, Lancaster Press, Lancaster, 1956.
7. Griessbach R., Naumann R., в книге Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, G. Thieme, Stuttgart, 1958.
8. Hesse G., Adsorptionsmethoden im Chemischen Laboratorium, Berlin. 1943.
9. Lapidus L., Chem. Eng. Progr., **53**, 517 (1957).
10. Николаева В. Ю., Неймарк И. Е., Пионтковская М. А., Усп. хим., **29**, 1088 (1960).
11. Shedlovsky L., Ann. N.Y. Ac. Sci., **49**, 279 (1948).

Оригинальные работы

12. Abribat M., Actualités scientifiques et industrielles, Paris, p. **123, 932, 1942**.
13. Bäder R., Schütz F., Trans. Farad. Soc., **42, 571** (1946).
14. Barrer R. M., Brennstoff. Chemie, **35**, 325 (1954).
15. Barrer R. M., Trans. Brit. Germ. Soc., **56**, 155 (1957).
16. Barrer R. M., White E., J. Chem. Soc., **1951**, 1267.
17. Barrer R. M., Hinds L., White E., J. Chem. Soc., **1953**, **1466**.
18. Barrer R. M., McCallum N., J. Chem. Soc., **1953**, 4029.
19. Bertho A., Grassmann W., см. [3], стр. 36.
20. Цвет М. С., Ber. Deutsch. botan. Ges., **24**, 234, 316, 384 (1906).

21. Finck H., Ber., **70**, 1477 (1937).
22. Freundlich H., Colloid and Capillary Chemistry, London, 1926.
23. Gosh R., Int. Sugar J., **57**, 315, 326 (1955).
24. Hirschler A. E., Amon S., Ind. Eng. Chem., **39**, 1587 (1947).
25. Kögl F., Pons L., Z. Physiol. Chem., **269**, 76 (1941).
26. Langmuir I., J. Am. Chem. Soc., **38**, 221 (1916).
27. Lindes Air Products Co., Chem. Engng., **62**, 136 (1955).
28. Ostwald W., Isaguirre M., Kolloid Z., **30**, 279 (1922).
29. Ostwald W., Siehr A., Kolloid. Z., **76**, 33 (1936).
30. Ostwald W., Siehr A., Kolloid. Z., **79**, 11 (1937).
31. Roth H., Schuster P., Angew. Chem., **53**, 274 (1940).
32. Schenk L., герм. пат. 71309.
33. Schütz F., Trans. Faraday Soc., **42**, 437 (1936).
34. Subbarov Y., Hitchings G. H., J. Am. Chem. Soc., **61**, 1615 (1939)
35. См., например, Vogel H., Chemie u. Technik der Vitamine, Stuttgart, S. 176, 199, 1940.
36. Waldschmidt-Leitz E., Purr A., Ber., **72**, 2217 (1939).
37. Willstätter R., Ber., **55**, 3601 (1922); Naturwissenschaften, **1926**, 931
38. Wolff L., Sugar, **50**, 36 (1955).
39. Ziese W., Pfaff K., герм. пат. 582682; Chem. Zentr., **1934**, II, 3289.

ГЛАВА **XV**

Адсорбционная хроматография

В. ГЕРОУТ,
И. ГУТ

1. ВВЕДЕНИЕ

Метод *хроматографии* открыт русским ботаником М. С. Цветом, впервые использовавшим его в 1903—1906 гг. для разделения растительных красителей [8, 57]. Уже сам Цвет понимал, что метод хроматографии в принципе применим не только для разделения окрашенных веществ, но и для выделения и очистки всевозможных неокрашенных органических соединений.

Однако широкое применение хроматографический метод разделения веществ получил лишь в тридцатые годы, после того как Кун и его сотрудники таким путем разделили α- и β-каротины [88], а также ксантофил, лутеин и зеаксантин яичного желтка [89].

В своем первоначальном варианте метод хроматографического разделения был основан на *различной степени адсорбции* компонентов смеси и сводился к многократному установлению равновесия между твердым неподвижным адсорбентом и перемещающимся по колонке раствором разделяемой смеси веществ. В настоящее время в хроматографии, помимо адсорбции, используют и другие явления. При распределительной хроматографии на разделение влияют *коэффициенты распределения компонентов смеси* между двумя жидкими фазами, а при ионообменной хроматографии — *неодинаковая степень диссоциации компонентов и связанная с ней различная прочность соединения с ионообменником*. Все методы хроматографического разделения основаны на принципе многократного установления равновесия, но различаются по методическим особенностям и по характеру основного физико-химического явления, на котором основан данный метод. Поэтому распределительной и ионообменной хроматографии посвящаются отдельные главы (гл. XVII и XX).

Применение хроматографии привело к значительному прогрессу в органической химии, особенно в химии природных веществ, которые часто невозможно разделить старыми методами фракционной кристаллизации и перегонки.

2. ПРИНЦИПЫ АДСОРБЦИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В гл. XIV, посвященной адсорбции, было указано, что лучшие результаты при разделении веществ методом адсорбции достигаются при многократном повторении операции. Такой способ работы, однако, сложен и занимает много времени; поэтому значительно выгоднее заменять его адсорбционной хроматографией. При этом цикл адсорбция — десорбция авто-

матически повторяется многократно при движении раствора через столбик адсорбента (так называемую хроматографическую колонку). При этом эффективности простой адсорбции и хроматографии относятся друг к другу примерно так же, как эффективности простой и фракционной перегонок на колонке с очень большим числом теоретических тарелок.

Схема хроматографического процесса разделения такова: через столбик адсорбента фильтруют раствор разделяемой смеси веществ. Когда весь свободный объем столбика адсорбента заполнится, через колонку начинают пропускать чистый растворитель. При этом хроматограмма «проявляется», т. е. происходит разделение смеси на ряд адсорбционных полос. Эти полосы, образованные отдельными компонентами смеси, распределяются по колонке в зависимости от их адсорбционных свойств. На рис. 326 приведен типичный пример такой хроматограммы.

Теоретические основы процесса хроматографии изложены в многочисленных работах [11, 66—68, 105, 139, 142, 143, 146]. Краткий, но содержательный обзор этих исследований сделал Фукс [11]; некоторые выводы из его обзора приведены ниже.

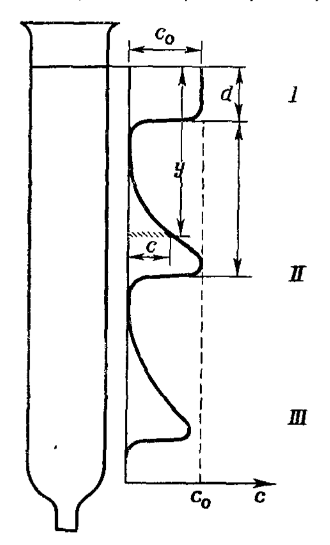


Рис. 326. Концентрация веществ в хроматографических полосах во время движения вдоль столбика адсорбента.

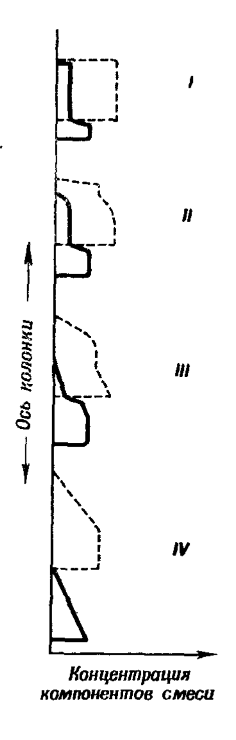


Рис. 327. Схема хроматографического разделения двух веществ.

—— обозначена концентрация первого вещества в колонке; - - - - концентрация второго вещества.

Рассмотрим сначала случай, когда через столбик адсорбента движется раствор *одного вещества*. На рис. 327 изображено изменение концентрации в движущейся полосе *I*, которая возникает в верхней части колонки после внесения в нее определенного объема раствора. Раствор в верхней части колонки по всей ширине полосы *I* имеет постоянную концентрацию c_0, равную концентрации исходного раствора. Количество вещества, адсорбированного на единице длины колонки, равно $Mf(c_0)$, где M — вес адсор-

бента в единице длины колонки, а $f(c_0)$ — удельная адсорбция при концентрации раствора, равной c_0 (см. рис. 326). Зависимость выражается функцией, форма которой определяется изотермой адсорбции (стр. 323). За передним (нижним) краем полосы концентрация падает до нуля. Такая картина наблюдается, если раствор и растворитель проходят через колонку достаточно медленно.

Если A — объем, занимаемый жидкостью в единице объема колонки, то количество вещества (как адсорбированного, так и растворенного), приходящегося на единицу длины колонки, равно $Ac_0 + Mf(c_0)$. Если в колонку был внесен объем раствора v_0, то ширину полосы d можно выразить формулой

$$d = \frac{v_0 c_0}{Ac_0 + Mf(c_0)} = \frac{v_0}{A + Mf(c_0)/c_0} . \qquad (1)$$

При промывании колонки растворителем полоса перемещается сверху вниз. Перемещение x нижнего края полосы при протекании объема раствора v можно выразить формулой

$$x = \frac{v}{A + Mf(c_0)/c_0} . \qquad (2)$$

При этом нижний край адсорбционной полосы остается более или менее отчетливым, в то время как верхний край постепенно размывается. Перемещение зоны с концентрацией c, соответствующей верхнему краю полосы (см. рис. 326, *II*), можно выразить формулой

$$y = \frac{v}{A + Mf'(c)} ,$$

где $f'(c)$ — производная функции $f(c)$.

Зоны с различной концентрацией передвигаются таким образом с различной скоростью: чем выше концентрация, тем больше перемещение зоны. Вследствие этого средняя зона адсорбционной полосы с максимальной концентрацией постепенно приближается к нижнему краю полосы, в то время как верхний край полосы во время движения по колонке постепенно размывается.

Это явление характерно для большинства случаев разделения при адсорбционной хроматографии, когда течение процесса выражается изотермами типа изотерм Фрейндлиха или Лэнгмюра (см. стр. 323). Только в исключительных случаях, когда процесс может быть выражен линейной изотермой адсорбции, распределение концентраций в адсорбционной полосе симметрично. В некоторых случаях, когда изотерма адсорбции имеет вид, изображенный на рис. 323, *г*, может происходить диффузия всей полосы. При этом верхний край адсорбционной полосы изображается крутой кривой.

Из вышесказанного следует, что чем лучше адсорбируется вещество, тем круче адсорбционная кривая и тем меньше скорость продвижения вещества по колонке. Поэтому при фильтровании раствора нескольких веществ отдельные компоненты смеси двигаются вдоль столбика адсорбента с разной скоростью. Чем хуже адсорбируется вещество, тем быстрее передвигается оно по колонке в процессе проявления хроматограммы.

При хроматографическом разделении смеси продвижение компонентов по колонке зависит не только от степени их адсорбируемости, но и от взаимодействия компонентов между собой. Вещества, которые адсорбируются более прочно, *вытесняют* менее прочно связанные вещества с поверхности адсорбента. Некоторое представление о ходе процесса хроматографического

разделения с учетом взаимного вытеснения компонентов можно получить при помощи схемы, составленной на основании представления о теоретических тарелках (см. рис. 327). На принципе вытеснения одних компонентов другими основана специальная методика хроматографического разделения веществ, так называемая *вытеснительная хроматография* (см. ниже).

3. СТЕПЕНЬ АДСОРБЦИИ И СТРОЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Для оценки степени адсорбции органических соединений следует сначала в отдельности рассмотреть адсорбцию на *полярных и неполярных адсорбентах.*

Степень адсорбции органических веществ на полярных адсорбентах зависит в основном от наличия функциональных групп, двойных связей, ароматических и гетероциклических колец, от конфигурации молекулы, величины ее дипольного момента, поляризуемости и т. д. и относительно мало зависит от величины молекулы.

Наличие *функциональной группы* (—OH, —CO—, —COOH, —O—, —O—O—, NO_2, —NO, —NH_2, —N = N—, —CN, —SH и т. д.) увеличивает степень адсорбции вещества полярными адсорбентами по сравнению с соответствующим углеводородом. При увеличении числа функциональных групп повышается и степень адсорбции. Сравнительная оценка влияния отдельных групп представляет большие трудности. На основании большого числа эмпирических данных Брокман и Вольперс [46] расположили наиболее известные функциональные группы в следующий ряд по их возрастающему влиянию на степень адсорбции на окиси алюминия:

$$Cl, H, OCH_3, NO_2, N(CH_3)_2, COCH_3, OCOCH_3,$$
$$NHCOCH_3, NH_2, OH, CONH_2, COOH.$$

Изолированные *двойные связи* сравнительно мало влияют на степень адсорбции, однако с возрастанием их числа степень адсорбции увеличивается иногда даже в несколько раз, особенно в случае сопряженных систем, при наличии которых значительно возрастает *поляризация* молекулы.

При адсорбции на полярных адсорбентах заметно сказывается также влияние *ароматических* или *гетероциклических* колец. По сравнению с ненасыщенными соединениями ароматические вещества адсорбируются, как правило, более прочно. Влияние ароматических колец особенно сильно, если они *конденсированы*. Весьма сильное влияние на степень адсорбции могут оказывать конфигурация молекулы и ее дипольный момент, что в ряде случаев позволяет осуществить разделение геометрических изомеров, а также *о*-, *м*- и *п*-изомеров (например, нитрофенолов, нитроанилинов и т. п.).

Влияние *величины молекулы* на степень адсорбции в случае полярных адсорбентов незначительно. Увеличение длины алифатической цепи или введение в молекулу органического вещества алифатических заместителей несколько уменьшает степень адсорбции из-за того, что уменьшается «удельное» влияние функциональных групп.

На неполярных (гидрофобных) адсорбентах адсорбция, наоборот, очень сильно зависит от величины молекулы. По мере возрастания молекулярного веса степень адсорбции веществ повышается до определенного значения. По данным Клесона [52], максимум адсорбируемости соответствует молекулярному весу 10 000. У полимеров высокого молекулярного веса

размеры молекул настолько большие, что они уже неспособны проникать в поры активированного угля, что приводит к резкому снижению степени адсорбции.

Для углеводородов степень адсорбции на неполярных адсорбентах уменьшается в ряду: ароматические углеводороды, парафины с нормальной цепью, циклопарафины, парафины с разветвленной цепью [79]. В гомологических рядах соединений, содержащих полярные заместители, например в ряду алифатических спиртов, жирных кислот, сложных эфиров жирных кислот и т. д. [50, 51a], степень адсорбции возрастает с увеличением молекулярного веса. Наличие в молекуле двойных связей увеличивает адсорбцию [74].

Влияние природы полярных групп при адсорбции на неполярных адсорбентах еще мало изучено.

Имеющиеся данные о влиянии структуры органических молекул на степень их адсорбции не позволяют полностью предсказать характер протекания процесса адсорбционной хроматографии. Это связано с тем, что, во-первых, все эти данные были получены чисто эмпирическим путем, и, во-вторых, с тем обстоятельством, что на адсорбцию, помимо строения вещества, значительно влияет также среда. В некоторых случаях замена растворителей может привести к изменению порядка адсорбции органических соединений ([10], стр. 58; [118]). Недостаточность приведенных выше данных для полной оценки процесса адсорбции связана также и с тем, что из трех основных факторов, влияющих на процесс адсорбции — характера адсорбируемого вещества, природы растворителя и свойств адсорбента — достаточно полно могут быть определены только первые два.

4. АДСОРБЕНТЫ

Из большого числа поверхностноактивных веществ, пригодных в качестве адсорбентов при хроматографии, употребляют окись алюминия, силикагель, окись магния, окись и гидроокись кальция, карбонат кальция, карбонат магния, сульфат кальция, природные силикаты, крахмал, целлюлозу и различные сорта активированного угля.

Адсорбенты, применяемые для хроматографии, должны отвечать ряду условий. В первую очередь они должны иметь *большую емкость*, т. е. возможно бо́льшую активную поверхность. Большая активная поверхность адсорбента может являться следствием либо его значительной пористости (активированный уголь, окись алюминия, силикагель), либо высокой дисперсности адсорбента, т. е. малого размера частиц. При большой пористости адсорбента используется в основном внутренняя поверхность частиц, поэтому их величина играет второстепенную роль.

Тем не менее всегда желательно иметь *адсорбенты со строго определенным размером частиц*. Чем меньше размеры частиц адсорбента, тем быстрее устанавливается равновесие и тем меньше нарушается оно вследствие диффузии. Однако при очень малом размере частиц адсорбента в колонке создается значительное сопротивление и жидкость проходит через нее с большим трудом. Практически оптимальным размером частиц следует считать диаметр от 2 до 15 μ. Окись алюминия фирмы «Мерк», стандартизованная по методу Брокмана, имеет частицы примерно в 10 раз большего диаметра. Клесон [51a] применял при фронтальном анализе, а также при вытеснительной и элюционной хроматографии активированный уголь с размером частиц 5—40 μ. В случае слишком малых размеров частиц адсорбентов

иногда удается при помощи добавок уменьшить сопротивление колонки. В качестве таковых чаще всего употребляют специально обработанные виды кремнезема, которые смешивают с адсорбентом в необходимом соотношении [119]. Перед употреблением кремнезем обычно кипятят с минеральными кислотами и щелочами, промывают водой и прокаливают. Можно применять также и другие неадсорбирующие вещества, например песок, стеклянный порошок и т. д.

Одинаковая величина частиц адсорбента позволяет лучше разделять вещества и способствует лучшей проницаемости колонки. При неодинаковой величине зерен адсорбента маленькие частицы заполняют пространство между большими, что повышает сопротивление колонки.

Большое значение для успешного хода хроматографического разделения смесей может иметь *селективность адсорбента.* В известной степени ее можно повысить изменением активности адсорбента. Слишком активный адсорбент прочно удерживает все компоненты смеси, а в случае слишком малой активности все компоненты так быстро попадают в элюат, что не удается осуществить их разделение. В некоторых случаях степень селективности адсорбента можно изменять также за счет модифицирования его поверхности. С этой целью адсорбент подвергают специальным видам активации, при которых образуются активные центры определенного типа.

Простой *способ превращения адсорбента в материал с необходимой активностью* является одним из условий успешного проведения хроматографий. Свойства полярных адсорбентов очень сильно зависят от влажности, которая к тому же значительно снижает их емкость. Некоторые полярные адсорбенты могут быть полностью дезактивированы водой и полярными растворителями. Поэтому полярные адсорбенты активируют, удаляя связанную воду, например, прокаливанием (MgO, CaO и т. д.), нагреванием при невысокой температуре (окись алюминия, силикагель) или просто высушиванием, чаще всего в вакууме, при температурах, не превышающих 110° (крахмал, сахароза и т. п.).

При разделении окрашенных веществ или веществ, флуоресцирующих в ультрафиолетовом свете, необходимо, чтобы адсорбент был бесцветным.

Очень важна *инертность* адсорбента. Прежде всего он не должен смешиваться ни с одним из употребляемых для хроматографии растворителей и вступать с ними в химические реакции. Кроме того, адсорбент не должен реагировать ни с одним из компонентов хроматографируемой смеси и не должен оказывать на компоненты смеси каталитического влияния.

Каталитическое действие некоторых адсорбентов может привести к нежелательным последствиям. Такое действие нередко оказывают наиболее активные адсорбенты, прежде всего окись алюминия. В случае менее активных адсорбентов, например силикагеля и силиката магния, каталитическая активность проявляется очень редко. Нежелательное действие часто оказывают следы щелочных или кислых веществ, присутствующих в адсорбенте. Ряд вторичных реакций, вызываемых адсорбентами, описал Новотный ([20], стр. 179).

Нежелательное влияние адсорбентов можно в ряде случаев уменьшить сокращением времени контакта веществ с адсорбентом.

Описано много способов стандартизации адсорбентов, употребляемых в адсорбционной хроматографии. Наибольшее распространение получил способ приготовления стандартных адсорбентов и определения их степени активности при помощи азокрасителей, описанный Брокманом и Шоддером [45]. Метод стандартизации Брокмана первоначально предназначался для окиси алюминия. Позднее этот метод был распространен и на другие

адсорбенты [44, 10]. Дезактивацию адсорбентов парами воды в специальном приборе описали Каплан и Миллер [82]. Эти авторы контролировали степень активности окиси алюминия определением связанной воды путем прокаливания. Другой способ стандартизации полярных адсорбентов (Al_2O_3, MgO) описал Стюарт ([10], стр. 65). Мюллер [103, 104] предложил метод определения активности адсорбентов, основанный на измерении теплоты гидратации. Ле Розен [91, 92] определял активность адсорбентов путем измерения скорости передвижения адсорбционной полосы по колонке. В следующем разделе настоящей главы описан модифицированный метод стандартизации окиси алюминия Брокмана и Шоддера [73].

По степени активности наиболее употребительные адсорбенты можно расположить следующим образом:

Fe_2O_3, фуллерова земля, активированный уголь, Al_2O_3, MgO
Гидроокись алюминия, силикагель, силикаты Mg^{2+}, Al^{3+}, Ca^{2+}
CaO, $Ca(OH)_2$, $CaSO_4$
$BaCO_3$, $MgCO_3$, $CaCO_3$
$Ca_3(PO_4)_2$
Тальк
Инулин, сахароза, лактоза, крахмал.

4.1. Окись алюминия

Окись алюминия является основным адсорбентом, употребляемым для адсорбционной хроматографии. Она хорошо фильтруется, легко может быть доведена до определенной степени активности, и ее несложно регенерировать. Окись алюминия для хроматографии должна быть возможно более однородной по размеру частиц (в пределах 10—100 μ) и не должна содержать слишком много мелкой пыли, которая затрудняет прохождение раствора через хроматографическую колонку. Слишком мелкие частицы можно удалить флотацией, а крупные — просеиванием.

Техническая окись алюминия представляет собой в основном гидроокись алюминия с неопределенным содержанием воды. Она содержит, как правило, также небольшие количества щелочи, которую частично можно вымыть водой. Таким образом, техническая окись алюминия имеет *слабощелочную реакцию* (pH водного экстракта 9,0—10). *Нейтральную окись алюминия* можно приготовить промыванием технической окиси алюминия минеральными кислотами, например разбавленной азотной или соляной кислотой. В результате получают адсорбент, pH водного элюата которого примерно равен 7.

Гидратированная окись алюминия обладает незначительной адсорбционной активностью (активность V по номенклатуре Брокмана и Шоддера [45]). Такую окись алюминия активируют нагреванием, причем по мере удаления воды активность адсорбента постепенно повышается. Оптимальной активности можно достигнуть нагреванием окиси алюминия при температуре 400—450°. Окись алюминия, содержащая 2—3% влаги *, имеет *степень активности* I. При более высокой температуре окись алюминия становится непригодной для хроматографии, так как она взаимодействует с рядом органических веществ. Окись алюминия, прокаленная при очень высокой температуре, теряет активность вследствие перехода в другую кристаллическую форму.

* Содержание влаги в окиси алюминия можно определить прокаливанием при 800°.

Окись алюминия той или иной активности приготовляют из окиси алюминия степени активности I дезактивацией ее водой, так как нагревание малоактивной окиси алюминия дает плохо воспроизводимые результаты. Дезактивацию проводят частичным увлажнением адсорбента, например выдерживанием его в тонком слое на воздухе [45] или обработкой парами воды в специальном приборе [82]. Проще дезактивировать окись алюминия прибавлением отмеренного количества дистиллированной воды и тщательным перемешиванием полученной смеси [103, 104] ([10], стр. 63).

На рис. 328 показана кривая зависимости степени активности окиси алюминия от количества прибавленной воды [45]. Для контроля хода

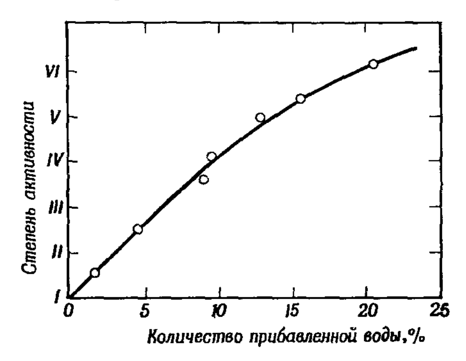


Рис. 328. Ориентировочная кривая зависимости степени активности окиси алюминия от количества прибавленной воды.

дезактивации при прибавлении определенного количества воды используют метод стандартизации окиси алюминия по Брокману. Этот метод был несколько модифицирован авторами настоящей статьи [73]. По модифицированному методу, кроме степеней активности I — V, следует ввести еще степень активности VI (самую низкую). Аналогичный способ дезактивации окиси алюминия недавно был описан Фуксом [11]. Окись алюминия степени активности VI можно получить только путем прибавления воды, но не увлажнением на воздухе. Активированная окись алюминия способна поглотить максимально 20—23% воды, сохраняя при этом полностью свою сыпучесть.

Если свойства исходной окиси алюминия не известны, то график, изображенный на рис. 328, дает лишь приблизительную информацию. В этом случае рекомендуется строить график заново, определяя степень активности при помощи азокрасителей (см. ниже).

Существенно, что активность окиси алюминия по мере прибавления воды изменяется нелинейно, уменьшаясь в начале быстрее, чем при добавлении последующих порций воды.

4.2. Приготовление активной окиси алюминия

Техническую окись алюминия нагревают в виде слоя толщиной не более 5 *см* в чашке из некорродирующего материала на голом пламени при 400—450°. Во время нагревания окись алюминия рекомендуется время от времени перемешивать. Активацию считают законченной, когда окись алюминия не выделяет больше водяных паров, для чего обычно требуется от 3 до 5 *час.* Активированную окись алюминия пересыпают в сосуд для хранения еще в горячем виде для того, чтобы она во время охлаждения не увлажнялась на воздухе. При хранении в отсутствие влаги окись алюминия не теряет своей активности.

Большие количества окиси алюминия удобнее активировать в электрической печи. Для этой цели подходит обычная трубчатая электрическая печь, снабженная хорошей изоляцией из стеклянной ваты. Активацию проводят без перемешивания при 400—450° в течение 5—6 *час.*

Нейтральную активную окись алюминия получают следующим образом. Техническую окись алюминия нагревают в эмалированном сосуде при постоянном перемешивании стеклянной палочкой с двукратным количеством 5%-ной соляной кислоты. По достижении температуры кипения смесь кипятят еще 10 *мин* при перемешивании, которое необходимо для того, чтобы не происходило осаждения окиси. Реакционная смесь должна иметь кислую реакцию по конго красному. Прокипяченную окись алюминия промывают 5 раз декантацией пятикратным количеством водопроводной воды и затем отсасывают на колонке Бюхнера. В случае необходимости окись алюминия еще промывают водой до исчезновения кислой реакции по лакмусу. Затем ее промывают равным объемом 1%-ного раствора аммиака и, наконец, дистиллированной водой до исчезновения щелочной реакции по фенолфталеину. Полученную таким образом нейтральную окись алюминия высушивают в сушильном шкафу и активируют, как указано выше.

Другой способ получения нейтральной окиси алюминия заключается в нагревании окиси алюминия с трех—пятикратным количеством дистиллированной воды в эмалированном сосуде при перемешивании в течение 30 *мин.* Далее окись алюминия промывают дистиллированной водой (20 раз и больше) до тех пор, пока pH промывных вод не приблизится к 7,5. Для некоторых целей рекомендуют полученную таким образом высушенную нейтральную окись алюминия нагреть до кипения с этилацетатом, отсосать и промыть на воронке Бюхнера двумя порциями дистиллированной воды. В обоих случаях заключительной операцией является сушка и активация.

4.3. Низкоактивная окись алюминия

Отвешенное количество окиси алюминия, активированной выше указанным способом, помещают в склянку так, чтобы последняя оказалась наполненной до половины, и добавляют отмеренный объем дистиллированной воды. Смесь встряхивают механически до тех пор, пока не исчезнут все комочки. Для того чтобы весь препарат имел одинаковую активность, он должен быть оставлен перед употреблением на 24 *час.*

Например, для приготовления препарата, обозначаемого как «Al_2O_3 с 10% H_2O», отвешивают 90 *г* активированной окиси алюминия и прибавляют 10 *мл* дистиллированной воды. Остаточная влага, которая еще содержится в активированной окиси алюминия, в расчет не принимается.

Небольшие количества дезактивированной окиси алюминия удобнее получать смешиванием активированной окиси алюминия с дезактивированной. Например, «Al_2O_3 с 1% H_2O» можно получить, смешивая 9 ч. активированной окиси алюминия с 1 ч. «Al_2O_3 с 10% H_2O». Перед употреблением смесь выдерживают 24 *час.*

При хроматографии сложных эфиров для дезактивации окиси алюминия рекомендуется использовать разбавленную уксусную кислоту [56, 61].

4.4. Стандартизация окиси алюминия при помощи модифицированного метода Брокмана и Шоддера

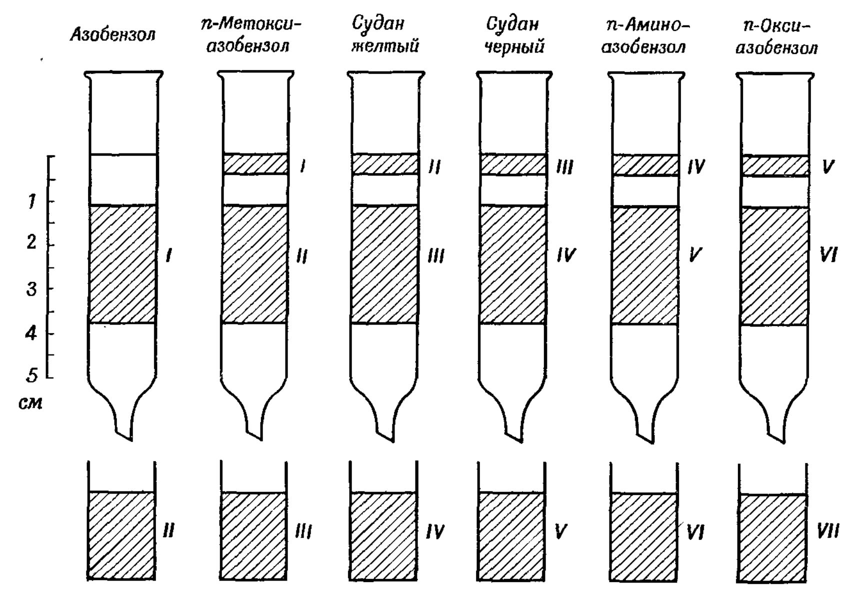
Для стандартизации окиси алюминия по модифицированной методике применяют те же окрашенные соединения, которые были использованы в оригинальной прописи [45], а именно *азобензол*, *п*-метоксиазобензол, *судан желтый* (бензолазо-β-нафтол), *судан черный* (азобензолазо-β-нафтол), *п*-аминоазобензол и *п*-оксиазобензол.

Растворы для определения степени активности готовят растворением 40 *мг* каждого из названных выше красителей в 100 *мл* смеси бензина с бензолом (4 : 1). Растворители должны быть абсолютно чистыми и сухими. Лучше всего использовать бензол, очищенный кристаллизацией, и чистый бензин с т. кип. 50—80°. Если таких растворителей в распоряжении не имеется, то обычные растворители следует очистить перегонкой, высушить едким кали и металлическим натрием и снова перегнать.

Для стандартизации используют колонки с внутренним диаметром 1,5 *см*, длиной 15 *см*, суженные с одного конца. В суженную часть помещают комок ваты и покрывают его кружком фильтровальной бумаги диаметром 1,5 *см*, который образует ровное пористое дно. В подготовленную колонку насыпают такое количество исследуемой

окиси алюминия, чтобы после ее уплотнения (достигаемого постукиванием по колонке резиновой пробкой, надетой на палочку) образовался столбик высотою около 5 *см*. На поверхность столбика также помещают кружок фильтровальной бумаги.

На приготовленный таким образом столбик адсорбента пипеткой наносят 10 *мл* раствора какого-либо азокрасителя. После того как раствор полностью впитается в адсорбент, колонку промывают 20 *мл* смеси бензина с бензолом (4 : 1). После промывания столбика адсорбента этим стандартным количеством смеси растворителей отмечают положение полосы азокрасителя в колонке или констатируют вымывание красителя в фильтрат. В зависимости от того, вымывается ли краситель из колонки, а также



Р и с. 329. Схематическое изображение определения степени активности окиси алюминия по модифицированному методу Брокмана и Шоддера [45].

Римскими цифрами обозначены степени активности окиси алюминия.

от положения полосы в колонке определяют активность адсорбента по схеме, представленной на рис. 329. Из рисунка видно, какой из растворов следует выбрать для определения активности данного образца.

Точнее всего степень активности устанавливается, если окрашенная полоса оказывается как раз посередине столбика адсорбента. Таким образом, степень активности I устанавливается при помощи азобензола, степень активности II — при помощи *п*-метоксиазобензола и т. д. Положение красителя в виде узкой полосы у верхнего края столбика не позволяет определить активность. Определение, однако, можно провести, учитывая степень элюирования предыдущего красителя. Например, степень активности II лучше всего может быть охарактеризована положением полосы *п*-метоксиазобензола, когда она имеет ширину 2,0—2,5 *см* и приблизительно одинаково удалена от верхнего и нижнего края столбика. Если же *п*-метоксиазобензол адсорбирован в виде узкой полосы, находящейся ближе к верхнему краю столбика адсорбента, то активность окиси алюминия приближается к степени I. Наоборот, если полоса *п*-метоксиазобензола шире и смещена к нижнему краю столбика, то активность окиси алюминия ниже степени II. В этом случае, если *п*-метоксиазобензол частично попадает в фильтрат, степень активности окиси алюминия находится между II и III, а если он вымыт полностью, то степень активности равна III. Однако лучше опять приготовить столбик адсорбента и определить активность при помощи судана желтого, который рекомендуется для установления степени активности III (см. рис. 329). Как видно из этого рисунка, таким же образом можно определить и степень активности IV.

Для стандартизации окиси алюминия была также использована хроматография в тонком слое [77, 77а].

4.5. Окись железа

Этот адсорбент был предложен для хроматографии лишь недавно [65] и до сих пор еще не применяется в широком масштабе. Окись железа представляет собой адсорбент очень большой емкости, который можно легко приготовить и активировать или дезактивировать. Она с успехом была использована для отделения антрацена от тетрацена, разделения смесей изомерных диоксиантрахинонов и смесей тетраокси- и гексаоксиантрахинонов.

Гидратированная окись железа может быть приготовлена следующим образом. К раствору 100 *г* $Fe(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ в 2400 *мл* воды при перемешивании прибавляют 2400 *мл* 6%-ного раствора аммиака. Образующийся осадок гидроокиси железа отделяют центрифугированием и промывают дистиллированной водой до исчезновения положительной реакции на ион NO_3^-. Затем ее высушивают при 50° в течение 2 дней, размалывают и просеивают через сито.

Для приготовления высокоактивных препаратов окиси железа была предложена следующая методика. Наиболее активный адсорбент получают нагреванием гидратированной окиси железа в течение 14 *час* при 230°. Несколько менее активный препарат получают в результате нагревания в течение 5 *час* при 40° с последующим 14-часовым нагреванием при 230°. Еще менее активный адсорбент можно получить в результате нагревания гидроокиси в течение 16 *час* при 50° и 16-часового нагревания при 160°. Высокоактивные препараты окиси железа наиболее пригодны для разделения углеводородов.

Для получения окиси железа средней активности рекомендуется нагревать гидратированный препарат при 160° в течение 12 *час* (условия, соответствующие условиям приготовления окиси алюминия степени активности III) и 12 *час* при 100°. Определение степени активности окиси железа можно проводить по методу Брокмана [45].

Малоактивные препараты окиси железа были приготовлены в результате 12-часового нагревания гидроокиси при 50° и последующего нагревания в течение 2,5 *час* при 690° или в результате 12-часового нагревания при 50° и последующего нагревания в течение 2 *час* при 640°.

4.6. Силикагель

Силикагель находит очень широкое применение как для адсорбционной, так и для распределительной хроматографии [20а]. Для адсорбционной хроматографии силикагель употребляют в активированной форме, особенно для разделения углеводородов, которые связываются таким силикагелем достаточно прочно и с большой степенью селективности. Дезактивированный силикагель используют при хроматографировании полярных веществ, которые очень прочно адсорбируются окисью алюминия. Силикагель представляет собой инертный адсорбент, который сравнительно редко вызывает изменения адсорбированных веществ.

Силикагель можно приготовить обработкой растворимого стекла соляной кислотой, как это описано в гл. XVII. Другой способ приготовления силикагеля заключается в получении золя кремневой кислоты из растворимого стекла при помощи катионита и осаждения силикагеля углекислым аммонием [108а]. В настоящее время, как правило, употребляют готовые препараты силикагеля, выпускаемые промышленностью.

Для адсорбционной хроматографии приготовленный из растворимого стекла или промышленный силикагель промывают дистиллированной водой, в результате чего удаляются самые мелкие частицы. В результате дальнейшего промывания или, лучше, трехминутным кипячением с дистиллированной водой удаляют кислые примеси и получают нейтральный силикагель, который можно использовать для хроматографии нестабильных веществ.

Промытый силикагель активируют затем нагреванием при 160—180° в течение 18—24 *час* и охлаждают в эксикаторе. При нагревании до более высокой температуры силикагель теряет способность поглощать воду и его адсорбционная активность снижается. Был рекомендован также способ активирования силикагеля путем промывания его органическим растворителем [48].

Дезактивация силикагеля производится так же, как и дезактивация окиси алюминия, т. е. прибавлением определенного количества дистиллированной воды или смешением активного препарата с частично дезактивированным.

Особым сортом кремневой кислоты является так называемый *кремнезем*, или инфузорная земля, представляющий собой скелеты первобытных одноклеточных организмов. Кремнезем обладает лишь незначительной адсорбционной активностью. Значительно чаще, чем для самой адсорбции, его применяют в качестве материала, облегчающего фильтрацию через мелкозернистые адсорбенты. Для этой цели кремнезем предварительно очищают (например, кипячением со щелочами и с кислотами) и прокаливают. Приготовленный таким образом препарат смешивают в определенном соотношении с адсорбентом для того, чтобы фильтрование проходило с нужной скоростью.

4.7. Силикат магния

Этот синтетический неорганический адсорбент употребляют прежде всего для разделения стероидов, которые лишь с трудом удается элюировать с окиси алюминия. Инертность силиката магния позволяет разделять на нем чувствительные к кислотам и щелочам сложные эфиры и производные сахаров.

Силикат магния выпускается под названием магнезол, флоризил или трисиликат магния. Часто его употребляют в смеси с кремнеземом (от 1 : 1 до 2 : 1).

Обработка силиката магния перед употреблением описана Райсом и Остером [113], а приготовление смеси его с кремнеземом — Риттелем и сотрудниками [114].

4.8. Силикат кальция

Подобно силикату магния, гидратированный силикат кальция представляет собой синтетический адсорбент, употребляемый чаще всего в смеси с кремнеземом. Он используется для разделения сахаров и их производных. Продажные препараты силиката кальция (например, американский силен EF) перед употреблением рекомендуется промывать для удаления загрязнений [93].

4.9. Окись магния

Возможность использования *окиси магния* для хроматографии зависит прежде всего от величины ее частиц. Обычные сорта окиси магния, приготовляемые дегидратацией гидроокиси, имеют, как правило, слишком мелкие частицы. Хотя по данным Цехмейстера [27] можно использовать и такие препараты, лучше работать с так называемой *тяжелой окисью магния*. Стрейн [24] рекомендовал специальный препарат («Micron brand

magnesium oxyde»). По данным Брокмана, можно приготовить окись магния трех степеней активности ([10], стр. 58).

Преимущество окиси магния состоит в том, что она обладает нейтральной реакцией, благодаря чему на окиси магния можно разделять вещества, чувствительные к кислотам и щелочам. Высокоактивный препарат может, однако, так же как и окись алюминия степени активности I, обладать нежелательным каталитическим действием, вызывающим изменения хроматографируемых веществ.

4.10. Окись и гидроокись кальция

Окись кальция относится к числу наиболее дешевых адсорбентов, так как ее можно приготовить измельчением технической окиси кальция с последующим просеиванием через сито для отбора частиц нужной величины. Гашением технической окиси кальция можно приготовить *гидроокись кальция*, которая после просеивания также пригодна для использования в качестве адсорбента.

Окись и гидроокись кальция представляют собой адсорбенты средней активности. Они хорошо зарекомендовали себя при хроматографии *каротиноидов*. Область применения окиси и гидроокиси кальция ограничена их значительной щелочностью. Эти адсорбенты можно употреблять лишь при хроматографии в неполярных растворителях.

4.11. Карбонат кальция и карбонат магния

Эти адсорбенты приготавливают осаждением их из растворов солей щелочноземельных металлов и последующим активированием путем быстрого высушивания. Карбонаты щелочноземельных металлов представляют собой адсорбенты средней активности. Как правило, они имеют очень мелкие частицы и используются в смеси с кремнеземом. Достоинством карбонатов кальция и магния является их нейтральность.

4.12. Сульфат кальция

Пригодный для хроматографии препарат получают обработкой раствора хлористого кальция рассчитанным количеством серной кислоты при 80—90°. Отфильтрованный и тщательно промытый дигидрат сульфата кальция осторожно активируют нагреванием до 150—200° в сушильном шкафу. Таким путем Брокман получил три продукта различных степеней активности: полугидрат ($CaSO_4 \cdot {}^1/_2H_2O$), по активности соответствующий Al_2O_3 степени активности IV, безводный сульфат кальция, соответствующий Al_2O_3 степени активности III, и растворимый в воде сульфат кальция, соответствующий Al_2O_3 степени активности II. Стандартизацию сульфата кальция проводят аналогично стандартизации окиси алюминия [9]. Для стандартизации употребляются следующие азокрасители, перечисленные в порядке уменьшения степени адсорбции на сульфате кальция: оксиазобензол, судан желтый, аминоазобензол, судан черный, метоксиазобензол. При температуре выше 200° препараты сульфата кальция теряют свою активность. Продажный гипс также не обладает адсорбционными свойствами.

Сульфат кальция — легкодоступный адсорбент, отличающийся по своим свойствам от окиси алюминия. Поэтому в тех случаях, когда не удается достигнуть разделения продуктов на окиси алюминия, следует

попытаться осуществить их разделение хроматографией на сульфате кальция.

Сульфат кальция был использован для разделения *антоцианинов* [85], для выделения *витамина* K_1 [58], для разделения *динитрофенилгидразонов* [120] и т. п.

4.13. Активированные глины

Природные силикаты магния и алюминия уже давно применяют в качестве адсорбентов в различных технологических процессах. Основной недостаток этих адсорбентов при их использовании для хроматографии связан с тем, что отдельные препараты этого типа не имеют постоянных обозначений, которые бы характеризовали их свойства. Поэтому очень часто не удается воспроизвести описанные в литературе данные.

Прокаливание и просеивание природных глин приводит обычно к адсорбентам, дающим нейтральную реакцию и обладающих высокой активностью как в неполярных, так и в полярных растворителях. Недостатком их является то, что адсорбция часто протекает необратимо; при этом адсорбированные вещества удается элюировать лишь с большим трудом и, как правило, не полностью.

Некоторые виды силикатов, которые в производстве подвергаются обработке минеральными кислотами, имеют сильнокислую реакцию. На их поверхности происходит каталитическое разложение многих органических веществ.

В подходящих условиях большинство сортов активных глин является не только адсорбентами, но и ионообменниками. Особенно отчетливо выражены эти свойства у природных или искусственных *цеолитов*, которые употребляют в качестве ионообменников и молекулярных сит (стр. 329).

Активные глины часто состоят из очень мелких зерен, вследствие чего их рекомендуется применять в смесях с веществами, облегчающими фильтрование.

Из большого числа сортов активных глин следует упомянуть несколько наиболее известных: *флоридин*, *франконит* (обычно кислый), *валхардская глина*, *бентонит*, *тонзил*, различные глины, объединяемые по месту их производства под названием *«японские»*.

4.14. Полиамиды (силон, найлон, перлон)

Эти адсорбенты были введены в практику сравнительно недавно [51, 69], и их применяют главным образом для разделения фенолов (см. обзор [22]).

Порошок полиамидов для хроматографии приготовляют растворением технического полиамида или отходов полиамидного производства [141] с последующим осаждением полимера [39, 109, 141]. Осажденный из раствора порошок полиамида промывают, сушат и просеивают. Перед употреблением рекомендуется взболтать его в воде и в виде суспензии перенести в колонку. Молекулярный вес полиамида определяют путем частичного гидролиза [63].

4.15. Другие органические адсорбенты

Для специальных целей очень часто употребляют некоторые моно-, ди- и полисахариды: глюкозу, лактозу, сахарозу, инулин, крахмал, целлюлозу и т. п.

Все они представляют собой малоактивные адсорбенты, которые пригодны лишь для разделения полярных веществ. Они не оказывают никакого влияния на разделяемые вещества, так что возможность перегруппировок и других каталитических превращений практически исключается. Так на *сахарозе* были разделены хлорофиллы [149], а на оптически активных адсорбентах — *глюкозе и лактозе* — удалось разделить некоторые вещества на оптические антиподы [71, 108].

Для хроматографического разделения жирных кислот с прямой и разветвленной цепью была использована мочевина, которая связывает неразветвленные кислоты в виде комплексов [49].

4.16. Активированный уголь

Для проведения классической хроматографии по методу Цвета активированный уголь мало пригоден, так как при этом нельзя следить за передвижением адсорбированных полос. Другой недостаток активированного угля состоит в том, что при его использовании сравнительно редко удается достигнуть достаточно хорошего разделения веществ, так как процесс адсорбции на угле выражается изотермой типа изотермы Фрейндлиха (см. стр. 323). Отрицательным качеством активированного угля является также то, что адсорбция на нем зачастую необратима. Наконец, многие органические вещества легко окисляются кислородом, который активированный уголь поглотил из воздуха. Это окисление особенно легко протекает в том случае, когда оно катализируется следами тяжелых металлов. Каталитическое действие последних можно устранить обработкой угля небольшим количеством цианистого водорода. Окисления кислородом, адсорбированным на поверхности активированного угля, можно избежать путем предварительного нагрева активированного угля в инертной атмосфере и удаления выделяющихся при этом газов. Обработанный таким образом уголь следует предохранять от контакта с воздухом, т. е. при работе с ним все операции необходимо проводить в инертной атмосфере (азот, двуокись углерода и т. п.).

В новейших хроматографических методиках активированный уголь в ряде случаев все же применяют как адсорбент, что обусловлено некоторыми его ценными свойствами. Так, при фронтальном анализе, вытеснительной хроматографии и т. п. можно с успехом использовать активированный уголь, несмотря на то что ход адсорбции на нем выражается изотермой Фрейндлиха. Преимущества активированного угля заключаются в его высокой активности, большой емкости и значительной селективности. Поэтому активированный уголь в отличие от полярных адсорбентов позволяет осуществить разделение некоторых гомологических рядов на индивидуальные соединения.

Обычные продажные сорта активированного угля непригодны для хроматографии, так как они имеют слишком мелкие частицы. Пригодный для хроматографии активированный уголь можно получить размалыванием грубозернистых сортов и отбором частиц требуемой величины при помощи сит.

Продажные препараты активированного угля перед употреблением необходимо очистить от нежелательных примесей. Обычно употребляемые сорта, активированные водяным паром (*норит*) или хлористым цинком (*карборафин*), содержат в зависимости от способа приготовления частицы аморфного углерода, золу, оставшуюся от исходного растительного или животного материала (дерева, торфа, костей и т. п.), или избыточные коли-

чества активирующих средств, как, например, хлористого цинка, минеральных кислот и т. д. Большинство нежелательных примесей можно удалить промыванием угля дистиллированной водой, этанолом и высушиванием при 120° [51а].

В зависимости от способа приготовления поверхность различных образцов активированного угля может иметь различные свойства. Можно получить даже активированный уголь с гидрофильной поверхностью, хотя обычные сорта угля имеют более или менее неполярный (гидрофобный) характер. Активированный уголь, приготовленный без помощи минеральных кислот или солей металлов, содержит, как правило, на поверхности некоторое количество адсорбированной щелочи и может употребляться также и как анионит, в то время как активированный уголь, приготовленный при помощи минеральных кислот, является катионитом. Термины «катионит» и «анионит» будут подробно рассмотрены на стр. 546.

4.17. Регенерация адсорбентов

Адсорбционные материалы после проведения хроматографии и элюирования полностью дезактивируются, так как их поверхность оказывается занятой молекулами элюента или невымытых компонентов смеси. Для того чтобы адсорбент можно было снова использовать, все вещества должны быть с него удалены и его следует снова активировать. При этом необходимо учитывать, что большинство обычных адсорбентов регенерировать невыгодно, так как промывание их органическими растворителями и другие операции, связанные с регенерацией, обходятся дороже, чем новый адсорбент. Кроме того, всегда существует опасность неполного удаления загрязнений с регенерированного адсорбента.

По этим причинам регенерацию проводят только тогда, когда работают с большими количествами адсорбентов или в специальных случаях, когда можно быть уверенным, что при регенерации удается удалить все загрязнения. Так, например, можно без опасений регенерировать силикагель после адсорбционной перколяции летучих углеводородов [97], окись алюминия после хроматографического разделения углеводородов и т. д. Некоторые виды адсорбентов, отличающихся тенденцией к необратимой адсорбции (активированный уголь, активированные глины и т. п.), вообще не подлежат регенерации.

Регенерируемый материал прежде всего следует промыть подходящим элюентом (например, этанолом), иногда разбавленными кислотами или щелочами, водой, отсосать, высушить и затем подвергать активации при требуемой температуре.

5. РАСТВОРИТЕЛИ

Выбор растворителей для хроматографии определяется тем, что они в значительной степени влияют на прочность адсорбции. В контакте с полярным адсорбентом молекула растворителя адсорбируется тем прочнее, чем полярнее растворитель. В случае неполярных адсорбентов в первом приближении имеет место обратная закономерность. Можно представить себе этот процесс таким образом, что молекулы адсорбированного вещества и растворителя конкурируют между собой в ходе адсорбции на активной поверхности. Чем адсорбируемое вещество полярнее по сравнению с используемым растворителем, тем прочнее оно связывается адсорбентом. Наоборот,

если степень адсорбции вещества и растворителя близки, то происходит вытеснение адсорбированного вещества молекулами растворителя и степень адсорбции вещества понижается. Поэтому растворитель, который удерживается адсорбентом прочнее, чем адсорбированное на нем вещество, может быть использован в качестве элюента.

В зависимости от прочности адсорбции на том или ином полярном адсорбенте растворители располагают в так называемые *элюотропные ряды* (табл. 28). Название *элюотропный ряд* было введено в практику еще Цветом; детально этот вопрос был разработан Траппе [137].

Таблица 28

Элюотропный ряд по Траппе

Растворитель	Растворимость воды в растворителе, *г* в 100 *г*	Поверхностное натяжение вода — растворитель, *дин/см*^{2}	Диэлектрическая проницаемость
Вода	—	—	81,0
Метанол	∞	—	31,2
Этанол	∞	—	25,8
Пропиловый спирт	∞	—	22,2
Ацетон	∞	—	21,5
Этилацетат	3,00	6,3	6,1
Диэтиловый эфир	1,300	9,7	4,4
Хлороформ	0,100	27,7	5,2
Хлористый метилен	—	—	—
Бензол	0,060	32,6	2,3
Толуол	0,040	36,0	2,3
Трихлорэтилен	0,020	—	—
Четыреххлористый углерод	0,010	43,4	2,2
Циклогексан	0,010	—	2,0
Гексан	0,007	50,4	1,88

Из табл. 28 видно, что наряду с уменьшением степени адсорбции в элюотропных рядах уменьшается растворимость воды, а также диэлектрические проницаемости членов ряда. Поверхностное натяжение на границе между водой и данным членом элюотропного ряда, наоборот, возрастает.

Первые члены элюотропного ряда являются наиболее сильными элюентами. В ряде случаев очень эффективны в качестве элюентов также пиридин и уксусная кислота (пиридин вытесняет химически связанные основания, являясь одновременно хорошим растворителем, а уксусная кислота нарушает хемисорбцию фенолов и органических кислот).

Последние члены элюотропного ряда или их смеси представляют собой растворители, пригодные для хроматографического разделения веществ. При выборе наиболее подходящего растворителя следует соблюдать несколько условий. Во-первых, необходимо, чтобы вся смесь разделяемых веществ была растворима в данном растворителе. Как правило, наиболее подходящим является тот растворитель, в котором все компоненты смеси растворяются, но с трудом. Если компоненты разделяемой смеси растворяются в данном растворителе очень легко, то они могут оказаться недостаточно прочно адсорбированными. Далее, для хорошего разделения необходимо,

чтобы разделяемые вещества на выбранном адсорбенте связывались не слишком прочно и не слишком слабо. В первом случае вся смесь будет адсорбирована в верхней части столбика адсорбента и ее не удастся разделить даже длительным вымыванием колонки растворителем. Во втором случае, наоборот, слабо адсорбируемые компоненты смеси практически не будут задерживаться на колонке и, не разделяясь, попадут в фильтрат. В обоих случаях, очевидно, выгодно, чтобы выбранная смесь растворителей сама адсорбировалась не слишком сильно, так как именно в этом случае увеличиваются различия в степени адсорбции отдельных компонентов смеси.

При разделении веществ с очень близкими адсорбционными свойствами часто употребляют смеси двух растворителей, занимающих соседние положения в элюотропном ряду. Прибавлять более полярный растворитель к менее полярному рекомендуется сначала в небольшом количестве. Как правило, содержание более полярного растворителя в смеси должно составлять от 1—2% до 5—10%, максимально 50%. В последнем случае смесь растворителей имеет свойства, приближающиеся к свойствам более полярного компонента. Действие смеси растворителей можно представить себе так, что более полярный компонент смеси растворителей постепенно адсорбируется при прохождении через столбик адсорбента, благодаря чему менее прочно связанный компонент разделяемой смеси вытесняется, т. е., иными словами, ускоряется передвижение адсорбционных полос по колонке. Само собой разумеется, что нет смысла промывать колонку менее полярным растворителем после того, как через нее был пропущен более полярный растворитель, который вызвал частичную дезактивацию адсорбента. По тем же соображениям не следует использовать для хроматографии смеси растворителей, не находящихся по соседству в элюотропном ряду. В этом случае столбик адсорбента насытится более полярным растворителем и неполярный растворитель не окажет никакого действия. Следует также указать, что адсорбент, на котором уже было проведено хроматографическое разделение, нельзя повторно использовать для следующей порции смеси.

Обычно в хроматографии используют далеко не все растворители, перечисленные в табл. 28, а значительно меньшее число, образующее сокращенный элюотропный ряд, например: *петролейный эфир — бензол — диэтиловый эфир — этанол.*

В некоторых случаях применяют еще *четыреххлористый углерод* (он помещается в сокращенном элюотропном ряду между петролейным эфиром и бензолом) и *хлороформ* (между бензолом и диэтиловым эфиром). При хроматографировании на щелочных адсорбентах нельзя пользоваться ацетоном или этилацетатом, так как первый при этом легко превращается в диацетоновый спирт, а второй — гидролизуется.

При изучении других веществ были установлены другие элюотропные ряды, различающиеся порядком расположения некоторых растворителей. Эти различия были детально исследованы Германеком с сотрудниками [776] и объяснены образованием водородных связей между веществами и растворителями. Влияние водородных связей бывает весьма значительным и может приводить к изменению порядка влияния функциональных групп (стр. 338) или к изменению порядка чередования растворителей в элюотропном ряду. Вещества, вымывающиеся данным растворителем в определенном порядке, могут вымываться в иной последовательности растворителем, занимающим соседнее место в элюотропном ряду.

К качеству употребляемых растворителей предъявляются весьма жесткие требования. Прежде всего для хроматографии можно использовать

только перегнанные растворители, не содержащие низкокипящих примесей и нелетучих остатков.

Ввиду того что элюирование обычно проводят относительно большими объемами растворителей, наличие в них даже небольших количеств примесей может сильно загрязнить ту или иную фракцию. Кроме того, необходимо, чтобы неполярные растворители, применяемые для хроматографии, не содержали примесей полярных растворителей (особенно спирта и воды), сильно уменьшающих степень адсорбции органических веществ, даже тогда, когда они присутствуют в небольших количествах. Менее опасны примеси гомологов или каких-либо других веществ, близких по своим элюционным свойствам к данному растворителю. Обычно при хроматографии употребляют растворители, очищенные в соответствии со специальными прописями (см. раздел, посвященный очистке растворителей).

5.1. Регенерация растворителей

Растворители, полученные отгонкой от отдельных хроматографических фракций, как правило, могут быть использованы в дальнейшей работе. В некоторых случаях растворители при регенерации необходимо снова подсушить, так как во время хроматографирования они увлажняются. Так, например, при работе с низкоактивной окисью алюминия растворители могут отнимать от нее влагу.

При работе с регенерированными растворителями необходимо точно знать, что регенерированный менее полярный растворитель не загрязнен более полярным растворителем. Небольшая примесь менее полярного растворителя не опасна.

6. ТИПЫ АДСОРБЦИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

По мере развития адсорбционной хроматографии она разделилась на ряд модифицированных методов, которые значительно различаются между собой по способу проведения и по своему назначению.

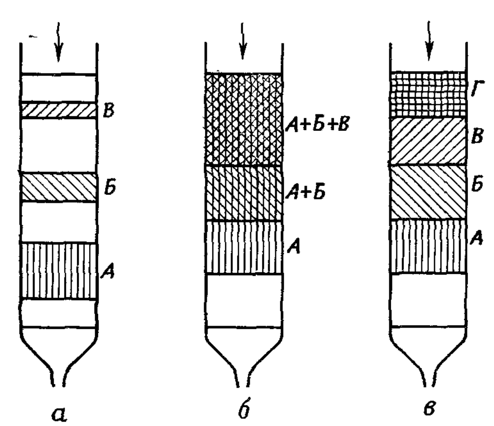


Рис. 330. Распределение адсорбционных полос при различных модификациях адсорбционной хроматографии.

а — элюционная хроматография; *б* — фронтальный анализ; *в* — вытеснительная хроматография. *А* — *В* — компоненты смеси; *Г* — вытеснитель.

Наиболее старый метод адсорбционной хроматографии, так называемая *классическая хроматография*, или *метод Цвета*, по существу представляет собой адсорбционно-элюционную хроматографию. Его наиболее ответственной фазой является проявление хроматограммы, в ходе которого отдельные адсорбционные полосы компонентов смеси разделяются током растворителя так, что между ними остаются полосы адсорбента, не содержащие адсорбированных веществ (см. рис. 330, *а*).

Новыми типами адсорбционной хроматографии являются *фронтальный анализ* и *вытеснительная хроматография*. Положение и свойства адсорбционных полос при хроматографировании этими методами схематически изображены на рис. 330, *б* и *в* соответственно.

Для разделения летучих жидких веществ служит специальная модификация адсорбционной хроматографии, так называемая *хроматография без растворителя* или адсорбционная перколяция.

В качестве аналитического или микропрепаративного метода в последнее время используют хроматографию в тонком слое.

Газовая хроматография описана в гл. XVIII.

7. КЛАССИЧЕСКАЯ МЕТОДИКА АДСОРБЦИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ (метод Цвета)

При *классической хроматографии* раствор разделяемой смеси веществ фильтруют через столбик адсорбента. После впитывания всего раствора хроматограмма «*проявляется*», т. е. промывается чистым растворителем (или смесью растворителей) до тех пор, пока компоненты смеси не разделятся в виде отдельных полос. Проявленная хроматограмма разделяется по отдельным адсорбционным полосам, и адсорбированные вещества вымываются подходящим растворителем.

7.1. Оборудование

Оборудование для хроматографии по методу Цвета обычно очень несложно. Основной его частью является *колонка*, которая придает помещенному в нее адсорбенту форму столбика. При классической хроматографии необходимо, чтобы после «проявления» можно было вытолкнуть из колонки весь столбик адсорбента целиком. Поэтому необходимо, чтобы колонки не имели сужения в верхней части; желательно, чтобы в верхней части колонки имелось небольшое расширение. Были рекомендованы также колонки конической формы [64]. Столбик адсорбента удерживается в колонке любым способом. В случае колонок небольшого диаметра достаточно иметь в нижней части колонки сужения или перетяжки, в которые помещают *ватный тампон* (рис. 331, *а* и *б*). Для выталкивания столбика из колонки может быть использована *игла Вильштеттера* (рис. 331, *в*).

В случае более широких колонок тампон ваты обычно помещают на *пористую фарфоровую пластинку*. Наиболее простое устройство этого типа изображено на рис. 332. Оно состоит из склянки для отсасывания с воронкой, в которую при помощи хорошей резиновой пробки вставлена колонка. Дно колонки образовано пористой пластинкой, вложенной в воронку. Перед загрузкой адсорбента в колонку на пластинку помещают комок ваты. Еще более простое устройство можно собрать из воронки со стеклянной пористой пластинкой (рис. 332, *б*). Устройство такого типа

позволяет проводить хроматографию при нормальном или при повышенном давлении.

Для *хроматографии по методу Цвета* были сконструированы и колонки специальной формы. Очень удобна колонка, изображенная на рис. 333. Устройство для работы с колонками больших диаметров изображено на рис. 334 [147]. Для специальных целей иногда применяют колонки из кварца [84], синтетических материалов [55, 106] или металлов [64].

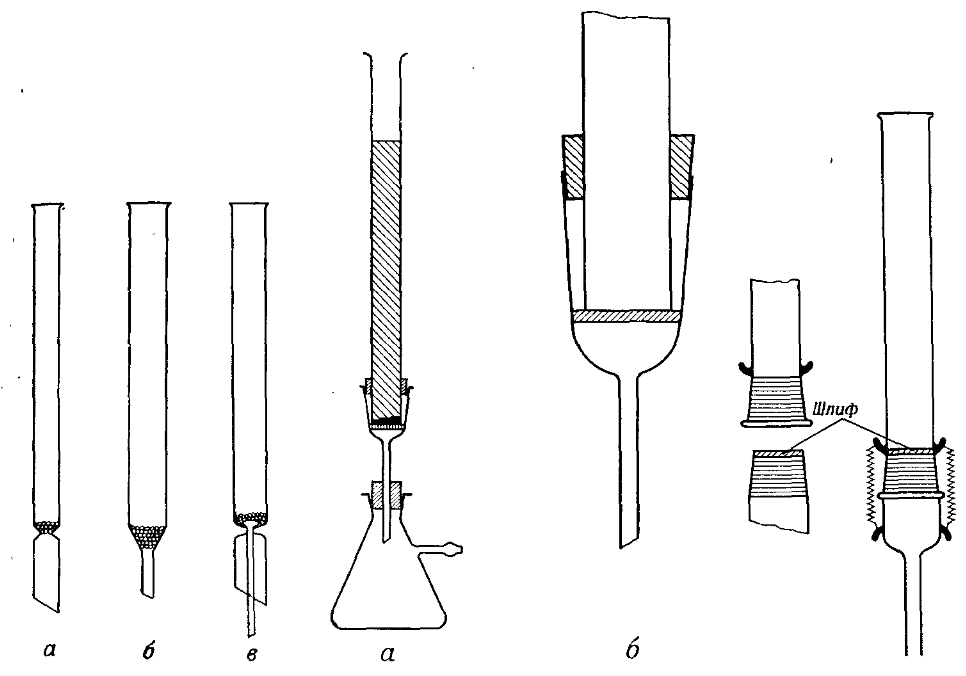


Рис. 331. Формы колонок для работы с небольшими количествами адсорбента по методу Цвета.

Рис. 332. Простые устройства для хроматографии по методу Цвета.

Рис. 333. Колонка для хроматографии Цехмейстера и Холноки [27].

При выборе параметров хроматографической колонки необходимо в первую очередь исходить из количества адсорбента, необходимого для хроматографии. В лабораторной практике чаще всего используют колонки диаметром 0,5—10 *см* и высотой 10—150 *см*. Как правило, колонки выбирают таких размеров, чтобы адсорбент образовывал столбик, отношение диаметра которого к высоте колеблется от 1 : 5 до 1 : 20 (чаще всего 1 : 10). В некоторых случаях предпочитают работать с невысокими и широкими столбиками адсорбентов, например, когда адсорбент очень мелкий и раствор фильтруется через него с небольшой скоростью. Чем столбик адсорбента шире, тем у́же адсорбционные полосы, однако при применении широких столбиков возрастает возможность неравномерного прохождения раствора через колонку. Описаны также случаи применения очень узких и длинных колонок.

Хроматографическая колонка должна быть несколько длиннее, чем столбик адсорбента, для того чтобы над ним еще оставалось достаточно места для помещения раствора разделяемой смеси или растворителей.

Оптимальные размеры хроматографических колонок при различных диаметрах приведены ниже:

Диаметр, *см*	0,5	1,0	2,0	2,5	3,0	4,0	6,0	8,0	10
Высота, *см*	10	15	30	45	60	75	90	120	150

В случае очень мелких адсорбентов для повышения скорости фильтрования работают, как правило, под повышенным давлением. Насадка, которая позволяет непрерывно подавать растворитель под давлением газа, изображена на рис. 335 [115]. В качестве источника избыточного давления можно использовать баллон с газом (например, баллон с водородом, азотом

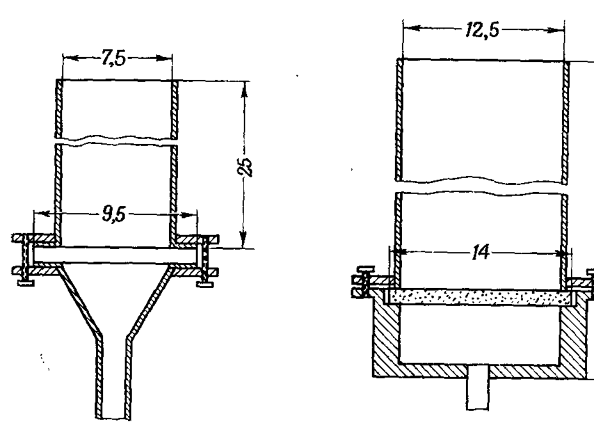


Рис. 334. Конструкция колонок большого диаметра, предложенная Винтерштейном и Шёном [147].

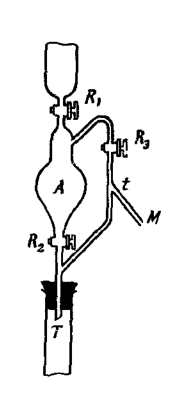


Рис. 335. Насадка для хроматографии под давлением [131].

или двуокисью углерода, если необходимо работать в инертной атмосфере), снабженный редуктором. Аппаратура должна быть подключена к баллону параллельно с ртутным или жидкостным предохранительным затвором. В качестве источника давления можно использовать и промышленные линии сжатого воздуха. При хроматографировании небольших количеств очень удобно простое устройство, в котором используется сжатый воздух, поступающий из водоструйного насоса [13].

Был описан ряд специальных способов адсорбционной хроматографии для целей *микроанализа*, которые вообще не требуют применения колонок. Можно, например, поместить адсорбент в *чашку Петри* [54], на *матовое предметное стекло для микроскопа или между двумя стеклянными пластинками* [40, 47]. Адсорбент может быть нанесен непосредственно на *фильтровальную бумагу*, полоска которой заменяет собой хроматографическую колонку [62, 100].

7.2. Подбор адсорбентов

Для хроматографии надо выбирать такой адсорбент, который адсорбирует компоненты разделяемой смеси не слишком прочно. Если состав хроматографируемой смеси известен заранее, то можно подобрать адсорбент на основании имеющихся в литературе аналогий. При отсутствии таких данных приходится проводить специальные предварительные опыты по разделению данной смеси в небольшом масштабе. При проведении таких

разведывательных экспериментов прежде всего исследуют разделение смеси при помощи наиболее активного из имеющихся в распоряжении адсорбентов. Если окажется, что последний адсорбирует компоненты смеси слишком прочно, то надо попытаться подобрать подходящий растворитель, при применении которого компоненты удерживались бы менее прочно. Пробовать хроматографировать смесь неизвестного состава на мало активном адсорбенте, как правило, не имеет смысла, так как наиболее вероятно, что разделение не произойдет.

После подбора подходящего адсорбента, необходимо установить оптимальное его количество для данного конкретного случая. Если известны изотермы адсорбции отдельных компонентов разделяемой смеси и ее состав, то можно приближенно вычислить весовое количество адсорбента, необходимое для адсорбции отдельных компонентов. Как правило, однако, изотермы адсорбции не известны, а часто не известен и состав разделяемой смеси. Поэтому необходимое количество адсорбента чаще всего определяют опытным путем, что приблизительно удается осуществить уже при подборе сорта адсорбента. Обычно при ориентировочных опытах по хроматографическому разделению смесей неизвестного состава употребляют 30-кратное количество адсорбента по отношению к весу разделяемой смеси. Если необходимо разделять вещества с близкими адсорбционными свойствами, то можно использовать значительно большие относительные количества адсорбентов (до 1000-кратного). Наоборот, при разделении веществ, адсорбционные свойства которых значительно различаются, достаточно и 10-кратного количества адсорбента.

7.3. Наполнение колонок

Адсорбент помещают в колонку таким образом, чтобы он образовывал столбик равномерной плотности. Любые неравномерности, пустоты, неравномерное распределение частиц различной величины и т. п. приводят к образованию адсорбционных полос неправильной формы; в результате попытка хроматографического разделения может окончиться неудачей.

Равномерный столбик адсорбента можно получить несколькими способами, выбор которых зависит от характера адсорбента.

Тяжелые сыпучие адсорбенты можно просто *насыпать в колонку*. Окончательное уплотнение адсорбента достигается равномерным постукиванием по стенкам колонки (обязательно со всех сторон) резиновой пробкой, надетой на палочку. Для той же цели рекомендуется использовать механический вибратор для массажа.

Сыпучие адсорбенты можно также *загружать непосредственно в колонку, наполненную растворителем*. Этот способ особенно рекомендуется для окиси алюминия. Адсорбент загружают через воронку с небольшим отверстием, таким, чтобы наполнение всей колонки занимало 5—10 *мин*. Необходимо, чтобы загрузка производилась непрерывно. Объем растворителя выбирают с таким расчетом, чтобы его уровень не достигал конца воронки после прибавления всего адсорбента (во время этой операции растворитель должен понемногу капать из нижнего конца колонки). Колонка должна находиться в вертикальном положении.

Адсорбент можно загружать в колонку и в виде *суспензии в растворителе* [148]. При вливании суспензии отдельными порциями в осаждающемся столбике адсорбента образуются зоны с различной величиной частиц, что может отрицательно влиять на процесс хроматографии. Поэтому лучше вливать всю суспензию сразу. Модификацию этого способа, по которому

суспензию адсорбента добавляют в колонку из делительной воронки, снабженной механической мешалкой, описал Леви [94].

В случае адсорбентов, частицы которых легко слипаются (например, активированного $CaSO_4$ [120], $CaCO_3$ и т. д.), равномерный столбик адсорбента получают следующим способом. В колонку плотно вставляют *воронку с вложенным в нее ситом* и колонку наполняют растворителем так, чтобы сито оказалось ниже уровня жидкости. На сито порциями насыпают адсорбент, размешивая его палочкой. Размельченные частицы проходят через сито и осаждаются, образуя равномерный столбик адсорбента. Еще удобнее наполнять колонку следующим образом. В воронку грушевидной формы с достаточно широким концом плотно вставляют трубку. Конец воронки вставляют в колонку, а *внутрь воронки помещают мешалку*, изготовленную из проволоки и приводимую во вращение быстроходным моторчиком. Колонку и грушевидную воронку наполняют растворителем. Затем при работающей мешалке прибавляют адсорбент, который проходит через воронку в виде очень мелкой суспензии и образует плотный и равномерный столбик.

Наиболее старым является *сухой способ набивки колонок*. Адсорбент насыпается в колонку небольшими порциями, каждую из которых утрамбовывают специальной палочкой. Диаметр палочки составляет примерно $^3/_4$ диаметра колонки. Недостаток этого способа заключается в том, что получаемый столбик адсорбента, как правило, слишком плотен. Кроме того, требуются большие навыки для того, чтобы столбик адсорбента получился однородным.

7.4. Растворитель и раствор

Выше уже говорилось о том, какое влияние оказывает растворитель на течение процесса адсорбции. Для нанесения разделяемой смеси на адсорбент, как правило, выбирают такой растворитель, в котором все компоненты смеси хорошо растворимы. Этот растворитель в элюотропном ряду должен находиться возможно ближе к его концу; тот же растворитель используют затем для проявления хроматограммы. Если компоненты смеси в данном растворителе адсорбируются слишком прочно, то можно попытаться ускорить проявление хроматограммы при помощи более полярного растворителя. Всегда наиболее удобны растворители с низкой температурой кипения, которые затем легко можно отогнать. Температура кипения растворителя не должна, однако, быть ниже 30°, так как при работе с очень летучими растворителями столбик адсорбента легко разрывается. Низкокипящие растворители неудобны также из-за того, что в процессе хроматографирования значительная часть их теряется.

Хроматографируемые вещества наносят на адсорбент в виде возможно более концентрированного раствора, что позволяет получить более узкие адсорбционные полосы и добиться лучшего разделения. Это особенно важно для смесей, компоненты которых слабо адсорбируются и быстро передвигаются по колонке. Если вещества прочно связываются столбиком адсорбента, то их можно наносить и в виде относительно разбавленных растворов, так как при этом все равно получатся достаточно узкие адсорбционные полосы.

Смеси природных или синтетических веществ следует перед хроматографией попытаться разделить, хотя бы частично, другими методами, например фракционной перегонкой, дробной кристаллизацией, распределением между двумя несмешивающимися растворителями и т. д. При

проведении такого предварительного фракционирования подбор адсорбента и хроматографическое разделение значительно упрощаются. Однако часто хроматография не может быть заменена другими методами разделения, так как она более экономична и исключительно пригодна для разделения неустойчивых веществ.

При приготовлении растворов для хроматографии из растворителей необходимо удалять все вредные примеси, например следы полярных растворителей (спиртов, воды и т. д.), которые снижают эффективность хроматографического разделения. Растворы веществ в неполярных растворителях можно освободить от спиртов многократным промыванием водой, которую в свою очередь удаляют осушающими агентами или азеотропной перегонкой.

7.5. Проведение хроматографии

Раствор, подлежащий хроматографированию, наливают в колонку тогда, когда растворитель, в котором проводилась загрузка колонки, *полностью впитался* в столбик адсорбента. Если колонка была наполнена сухим способом, то перед добавлением хроматографируемого раствора в колонку наливают небольшое количество чистого растворителя и дают ему впитаться. Раствор прибавляют при помощи капельной воронки, пипетки или осторожно приливают по стенке так, чтобы не взмучивать верхний слой адсорбента. Иногда на поверхность столбика адсорбента помещают кружок фильтровальной бумаги с отверстиями.

После впитывания всего объема хроматографируемого раствора верхнюю часть колонки обмывают небольшим количеством чистого растворителя.

Нельзя допускать частичного высыхания адсорбента, так как при этом последний отходит от стенок колонки и распределение адсорбционных полос нарушается. При работе с низкокипящими растворителями нельзя дотрагиваться до колонки рукой или помещать ее близко к источникам тепла, так как при повышении упругости паров растворителя может нарушиться целостность столбика адсорбента.

После нанесения хроматографируемой смеси на колонку приступают к *проявлению хроматограммы*, пропуская через столбик адсорбента чистый растворитель. За скоростью перемещения полос адсорбируемых веществ необходимо все время следить для того, чтобы решить, удастся ли распределить полосы отдельных веществ по всей длине колонки при помощи первоначального растворителя или же необходимо проявлять колонку другим растворителем, в котором компоненты смеси адсорбируются менее прочно. Основное требование к растворителю состоит в том, чтобы он постепенно адсорбировался на колонке и вытеснял адсорбированные молекулы компонентов смеси с поверхности адсорбента; поэтому очень полезно добавлять небольшое количество более полярного растворителя, постепенно повышая его процентное содержание.

На проявление хроматограммы влияет также *скорость прохождения* растворителя через столбик адсорбента. При слишком быстром прохождении растворителя адсорбционное равновесие не успевает установиться, из-за чего разделение резко ухудшается. Если же растворитель проходит через колонку слишком медленно, то заметно сказывается вредное влияние диффузии. Для достижения оптимального разделения необходимо подбирать оптимальную скорость прохождения растворителя. К сожалению, общего правила, по которому можно было бы определить эту опти-

мальную скорость, не существует. Приближенно ее можно подобрать, исходя из того, что за 0,5—1 *час* через колонку должен протекать такой объем растворителя (в миллилитрах), который численно равен весу адсорбента (в граммах).

В случае слишком медленного прохождения растворителя через колонку процесс можно *ускорить повышением давления*. При употреблении стеклянных колонок избыточное давление не должно превышать 1—2 *ат*. В старых работах по хроматографии рекомендовалось ускорять протекание растворителя через колонку применением вакуума. Этот способ, однако, неудобен по ряду соображений. Прежде всего можно применять лишь небольшой вакуум, и разница давлений в верхней и нижней частях колонки никогда не должна превышать 1 *ат*. Другими недостатками является то, что при применении вакуума велики потери растворителей и нарушается однородность столбика в нижней части хроматографической колонки.

В последнее время в ряде работ рекомендуется облегчать фильтрование через очень мелкозернистые адсорбенты добавлением материалов, которые благодаря своей рыхлой структуре облегчают фильтрование растворителя (например, кремнезем; см. раздел «Адсорбенты»).

Проявление хроматограммы по классическому методу Цвета считается законченным, когда наиболее подвижная адсорбционная полоса достигает нижнего конца хроматограммы. Если при этом не происходит полного разделения адсорбционных полос, то иногда можно первую полосу вымыть и затем добиться более полного разделения остальных полос. Как правило, достигнуть полного разделения всех компонентов смеси не удается, так как некоторые полосы более или менее перекрываются. В этом случае стремятся отделить неперекрывающиеся части адсорбционных зон, а смешанные зоны разделить повторным хроматографированием, причем используемый во втором случае адсорбент должен иметь большую селективность.

7.6. Обнаружение адсорбционных полос

При классической хроматографии желательно иметь возможность следить за разделением веществ по положению адсорбционных полос. Проще всего контролировать разделение в случае *окрашенных веществ*. Для контроля разделения *неокрашенных веществ* разработано несколько способов. За разделением веществ, флуоресцирующих в ультрафиолетовом свете, можно следить, освещая колонку *ртутной лампой* и используя соответствующий светофильтр, пропускающий только ультрафиолетовые лучи. Как правило, при этом можно проводить хроматографию в колонках из обычного лабораторного стекла, хотя для хроматографирования флуоресцирующих веществ были рекомендованы колонки, изготовленные из кварца [84].

Для обнаружения веществ, не флуоресцирующих в ультрафиолетовом свете, разработан способ, основанный на применении *флуоресцирующих адсорбентов*. Эти адсорбенты можно получить импрегнированием обычных адсорбентов небольшими количествами сильно флуоресцирующих красителей [44, 46] или прибавлением к адсорбентам небольших количеств светящихся люминофоров [116]. При облучении такого адсорбента ультрафиолетовой лампой флуоресцирует весь столбик, а в местах адсорбционных полос флуоресценция слабее или совсем отсутствует. Это явление обусловлено тем, что адсорбированные вещества поглощают часть ультрафиолетового света, которая таким образом не может быть превращена в энергию люминесценции.

По другому методу *неокрашенные соединения* хроматографируют в виде каких-либо окрашенных производных; с этой целью органические кислоты переводят действием аминоазобензола в окрашенные амиды [26] или действием фенилазобензилового спирта в сложные эфиры [117], а также в флуоресцирующие *n*-фенилфенациловые эфиры [87]. Спирты можно превратить в окрашенные сложные эфиры действием азобензолкарбоновой [45, 110, 111] или 3,5-динитробензойной [83, 114] кислоты. Из альдегидов и кетонов можно приготовить 2,4-динитрофенилгидразоны [120]; фенолы сочетают с солями *n*-нитрофенилдиазония [41]. Основания можно хроматографировать в виде окрашенных пикратов, стифнатов или рейнекатов [145]. Недостаток этого способа состоит в том, что при получении окрашенных производных резко увеличиваются молекулы хроматографируемых веществ, причем вводимые полярные группировки уменьшают различия в адсорбционных свойствах исходных соединений.

Местонахождение неокрашенных веществ на столбике адсорбента можно также определить *при помощи окрашенных соединений*, если известно, что последние адсорбируются примерно так же, как и вещество, выделяемое хроматографированием. По этому способу, предложенному еще Цветом, по положению окрашенного индикатора судят о положении адсорбционной полосы неокрашенного вещества.

Часто для обнаружения неокрашенных полос употребляют индикаторы, дающие с разделяемыми веществами цветные реакции. *Столбик адсорбента*, выдавленный из колонки после проявления хроматограммы, обрызгивается по всей длине раствором индикатора [151]. Недостаток этого способа заключается в том, что его можно осуществить только по окончании проявления хроматограммы, которую приходится проводить вслепую. Была предложена колонка специальной конструкции с боковым ответвлением, которое дает возможность получить предварительные данные о ходе разделения, не выталкивая весь столбик адсорбента из колонки [55].

При проявлении хроматограммы вслепую можно выделить разделенные компоненты смеси и без индикаторов, если *разделить весь столбик на большое число частей*, элюировать каждую часть отдельно и судить о присутствии тех или иных веществ по величине остатка, образующегося после удаления растворителя.

Троицкий предложил устанавливать местоположение адсорбционных полос по разнице в значениях диэлектрических проницаемостей раствора и растворителя и сконструировал основанный на этом принципе прибор, позволяющий устанавливать границы адсорбционных полос на хроматограммах [138].

7.7. Вымывание

По окончании проявления хроматограммы растворителю дают полностью впитаться в адсорбент, после чего последний подсушивают до такой степени, чтобы он при выталкивании из колонки сохранял форму столбика. Избыток растворителя можно удалить, просасывая через колонку воздух или, лучше, инертный газ (двуокись углерода, азот и т. д.). Вероятность окисления при просасывании воздуха весьма велика, так как адсорбированные вещества распределены по большой поверхности адсорбента.

Вытолкнутый из колонки столбик разделяют на части, соответствующие индивидуальным адсорбированным веществам, которые выделяют вымыванием (элюированием).

В некоторых случаях, особенно если адсорбенты легко рассыпаются, удобно делить столбик на части непосредственно по мере выталкивания его из колонки. Иногда адсорбент образует в колонке настолько компактный столбик, что его удается вытолкнуть лишь с большим трудом. В таких случаях удобны хроматографические колонки, слегка расширяющиеся кверху. Плотные столбики больших размеров также лучше выталкивать из колонки по частям. При работе с узкими колонками столбик адсорбента можно делить на части вместе с колонкой, после чего отдельные зоны растирают вместе со стеклом.

Подбор растворителей для вымывания, как правило, не вызывает затруднений. В случае полярных адсорбентов чаще всего используют этанол или метанол, а иногда, как уже упомяиалось в разд. «Растворители», уксусную кислоту или пиридин. Подходящими растворителями для элюирования с активированного угля являются бензол и хлороформ [137].

Элюирование можно проводить в колбах, в которых адсорбент размешивают с растворителем (иногда при нагревании). Полученный раствор отделяют от адсорбента фильтрованием или цеитрифугированием. Иногда адсорбент помещают в короткую колонку и вымывают вещество, пропуская через нее подходящий растворитель.

Если адсорбент растворим, то его можно растворить и экстрагировать адсорбированное вещество встряхиванием с растворителем, который не смешивается с раствором. Так, например, сахарозу можно растворить в воде, карбонат кальция или окись магния — в разбавленной соляной кислоте, а адсорбированные вещества — экстрагировать эфиром.

8. ПРОТОЧНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Новым вариантом адсорбционной хроматографии является *проточная хроматография*, которая по сравнению с классическим вариантом имеет ряд преимуществ. При выборе адсорбента, растворителя и приготовления хроматографической колонки для проведения проточной хроматографии обычно руководствуются теми же соображениями, что и при хроматографировании по методу Цвета. Различие этих методов заключается в том, что в случае проточной хроматографии процесс не оканчивается на стадии проявления хроматограммы, а продолжается дальше. Индивидуальные вещества постепенно вымываются в фильтрат, где собираются в отдельные приемники. Как правило, для того чтобы элюировать все компоненты разделяемой смеси, необходимо применять не один, а ряд растворителей, используемых последователььио в порядке их расположения в элюотропном ряду. В иастоящее время проточная хроматография является наиболее широко распространенным видом адсорбционной хроматографии.

8.1. Оборудование

Колонки для проточной хроматографии изображены на рис. 336. Наименьшая из них представляет собой трубку, снабженную краном для регулирования тока растворителя (рис. 336, *а*). В коническую часть трубки помещают комок ваты для того, чтобы столбик адсорбента занимал только широкую часть трубки. Колонка, изображенная на рис. 336, *б*, имеет впаянную пластинку из пористого стекла. Для хроматографирования больших количеств вещества удобны колонки с отделяемой нижней частью, в которую впаяна пластинка из пористого стекла (рис. 336, *в*).

В остальном оборудование, необходимое для проточной хроматографии. не отличается от аппаратуры, применяемой при хроматографировании по методу Цвета. Для отбора элюата применяют колбы с пришлифованными пробками, из которых непосредственно можно отгонять растворители. Практически достаточно иметь две колбы — в одну отбирается элюат, в то время как из другой отгоняется растворитель.

Если нужно отобрать большое число фракций, то целесообразно использовать автоматические хроматографические коллекторы. Некоторые типы коллекторов описаны на стр. 560.

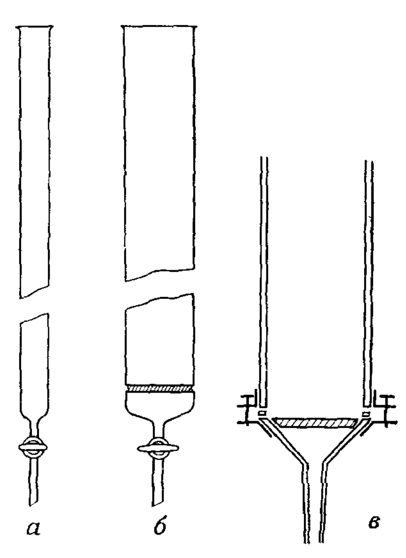


Рис. 336. Колонки для проточной хроматографии.

8.2. Проведение проточной хроматографии

Одно из преимуществ проточной хроматографии состоит в том, что порядок работы не зависит от перемещения адсорбционных зон. Для получения информации о ходе разделения смеси можно воспользоваться теми же способами, что и при хроматографии по методу Цвета (см. стр. 360). Однако в данном случае обнаружение адсорбционных полос вовсе не является обязательным условием успешной работы. Достаточно отобрать возможно большее число одинаковых порций фильтрата и следить за ходом процесса разделения по каким-либо свойствам фракций. За ходом разделения можно следить и во время самого процесса хроматографирования по химическим или физическим свойствам фильтрата. Например, индивидуальность фракций можно контролировать по цветным реакциям, колориметрически, титрованием, при помощи спектрофотометрии в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях, по плотности или коэффициенту преломления элюата, по его оптическому вращению, электропроводности и т. п. При промывании колонки один и тот же растворитель употребляют до тех пор, пока в элюате удается обнаружить следы вымываемого вещества. В то время как нижний край адсорбционной полосы элюируется сразу, верхний край полос размывается постепенно, «растягивается». Вследствие этого концентрация вытекающего раствора постепенно уменьшается, и вес остатков отдельных фракций после удаления растворителя медленно приближается к нулю. Когда из колонки начинает вытекать чистый растворитель, в верхнюю ее часть подают растворитель или смесь растворителей большей полярности. Обычно к менее полярному растворителю постепенно прибавляют более полярный и наконец вымывают колонку чистым полярным растворителем.

Более полярный растворитель нужно подавать на колонку очень осмотрительно, так как при преждевременном его прибавлении в элюат попадают сразу несколько компонентов смеси.

Пропускание через хроматографическую колонку все более и более полярных растворителей продолжают до тех пор, пока не будут элюированы все компоненты разделяемой смеси. Это становится ясно при суммировании весов всех остатков, после выпаривания растворителей.

При разделении неокрашенных веществ иногда надо заранее знать оптимальный объем фракций, обеспечивающий хорошее разделение. При предварительных опытах обычно отбирают фракции элюата, объем которых (в миллилитрах) численно равен количеству адсорбента (в граммах), которое было использовано для набивки колонки. Эта величина, однако, очень приблизительна; при разделении многокомпонентных смесей объем одной фракции элюата может быть и в 10 раз меньше.

Изучая процесс разделения отдельных компонентов хроматографируемой смеси, часто прибегают к *графическому изображению процесса.* Для построения такого графика на ось абсцисс наносят объем элюата, а на ось ординат — вес остатков, получаемых после упаривания отдельных фракций, или какие-либо другие характеристические величины (плотность, коэффициент преломления, оптическое вращение и т. д.).

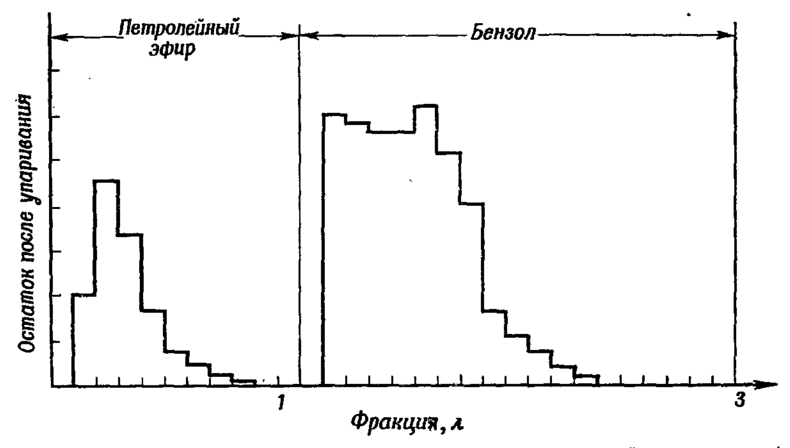


Рис. 337. Графическое изображение процесса непрерывной хроматографии.

При рассмотрении графика, представленного на рис. 337, можно видеть, что петролейным эфиром вымывается только одно вещество. Адсорбционная полоса имеет типичную форму — крутой «фронт» и растянутый «хвост». Бензолом вымываются два вещества, которые полностью не отделяются друг от друга, так как максимумы концентраций не разделены «пустой фракцией», а частично перекрываются.

В некоторых случаях целесообразно проводить градиентное элюирование, при котором содержание более полярного растворителя в менее полярном повышают непрерывно. Градиентное элюирование проще всего осуществить, возвращая отогнанный от каждой фракции растворитель на колонку с добавлением к нему каждый раз одного и того же объема второго, более полярного растворителя. Если ход хроматографического разделения известен заранее, то можно использовать автоматическое градиентное элюирование, описанное в главе, посвященной ионообменной хроматографии.

Полноту разделения компонентов можно контролировать, определяя физические или химические свойства отдельных фракций. В зависимости от чистоты выделенных веществ выбирают дальнейший способ очистки. Это может быть повторная хроматография некоторых фракций на том же или каком-либо другом адсорбенте или же комбинация хроматографии с другими способами очистки.

В случае кристаллических веществ дальнейшую очистку проще всего проводить путем кристаллизации, хотя в результате хроматографирования часто сразу удается получить фракции, настолько обогащенные основным компонентом, что кристаллизация уже не приводит к дальнейшей очистке. В результате хроматографирования жидких веществ, как правило, получают в чистом виде такие небольшие количества веществ, которые уже нельзя очищать фракционной перегонкой. Обычно повторным хроматографированием удается и в случае жидких веществ получить химически индивидуальное соединение легче, чем при помощи других методов очистки. При хроматографическом разделении жидких веществ при помощи классической и проточной хроматографии разность температур кипения растворителя и разделяемых веществ должна быть достаточно велика.

Смеси низкокипящих жидких веществ можно хроматографировать, применяя некоторые специальные методы, описанные ниже.

9. ХРОМАТОГРАФИЯ В ТОНКОМ СЛОЕ*

Этот новый метод объединяет в себе ряд достоинств хроматографии на бумаге и адсорбционной хроматографии. При хроматографии в тонком слое адсорбента, нанесенном на стеклянную пластинку, так же как и при хроматографии на бумаге, удается быстро разделить небольшие количества смесей, причем на одной пластинке можно одновременно хроматографировать несколько образцов. Вместе с тем хроматография в тонком слое имеет по сравнению с хроматографией на бумаге ряд преимуществ. К ним относятся короткое время проявления (10—30 *мин*), образование сравнительно небольших, отчетливо различимых пятен и простота оборудования. Большая емкость тонких слоев адсорбентов позволяет применять этот вид хроматографии и для микропрепаративных целей. Для обнаружения пятен, помимо способов, применяемых в хроматографии на бумаге, можно благодаря бóльшей устойчивости неорганических адсорбентов использовать и ряд других методов.

Хотя первые опыты по хроматографии в тонких слоях [80, 86, 98, 101] не привлекли большого внимания, тонкослойная хроматография вскоре получила очень широкое распространение и в настоящее время является неотъемлемым методом любой органической лаборатории. В настоящее время существуют две основные разновидности этого метода, которые по существу различаются лишь способом приготовления тонкого слоя адсорбента.

9.1. Приготовление тонкого слоя адсорбента

По способу, разработанному Шталем [59, 122—127], тонкий слой адсорбента получают, нанося на стеклянную пластинку кашеобразную смесь адсорбента, связующего вещества и воды. Этот вид тонкослойной хроматографии носит название хроматографии в закрепленном слое [19]. В качестве адсорбентов для приготовления закрепленных слоев были испытаны MgO, Al_2O_3, CaO, $MgCO_3$ и др.; в настоящее время для этой цели чаще всего употребляют силикагель. В качестве связующего вещества

* См. монографии: Хроматография в тонких слоях, под ред. Шталя Э., изд. «Мир», М., 1965; Randerath K., Dünnschicht-Chromatographie, Verlag Chemie, Weinheim, 1962; Ахрем А. А., Кузнецова А. И., Тонкослойная хроматография, изд. «Наука», М., 1965.

обычно применяют сульфат кальция (смесь силикагеля с 5% $CaSO_4$ выпускается фирмой «Мерк» под названием кизельгель Г) или рисовый крахмал [112].

Для приготовления тонкого закрепленного слоя силикагеля 30 *г* «кизельгеля Г» размешивают 30 *сек* с 60 *мл* дистиллированной воды и наносят кашеобразную смесь на стекло.

Способ приготовления тонкого слоя силикагеля, закрепленного крахмалом, следующий: 28,5 *г* силикагеля, 1,5 *г* рисового крахмала и 54 *мл* дистиллированной воды нагревают при перемешивании до тех пор, пока раствор не начинает загустевать (примерно 5 *мин*). Затем при постоянном перемешивании смесь охлаждают, размешивают с 20 *мл* дистиллированной воды и наносят на пластинку.

Тонкий слой адсорбента чаще всего наносят на стеклянные пластинки размером 5×20, 10×20 или 20×20 *мм*. Такая длина обычно достаточна

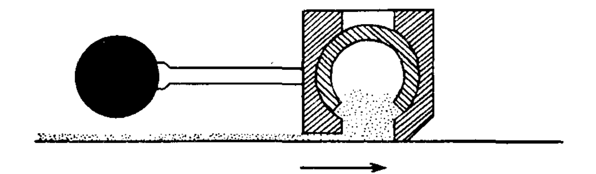


Рис. 338. Устройство для нанесения тонких закрепленных слоев.

для хорошего разделения смесей. Толщина слоя, как правило, составляет 0,4—0,6 *мм*. Для получения равномерного слоя служит специальное приспособление (рис. 338).

Приготовленные таким образом пластинки после непродолжительного высушивания на воздухе активируют в сушильном шкафу при температуре 105—110° (30 *мин* или более). Активированные пластинки можно хранить длительное время в эксикаторе над хлористым кальцием или силикагелем. Менее активные пластинки получают, высушивая их на воздухе в течение 40 *мин*. Техника работы с такими пластинками детально описана Михалецем [19].

Преимущество этого способа тонкослойной хроматографии заключается в относительной прочности слоев, облегчающей обнаружение хроматографируемых веществ и сохранение пластинок.

Другой способ, разработанный Мотье и Поттера [102] и независимо от них Мистрюковым [99], заключается в использовании незакрепленных слоев. Этот способ носит название хроматографии в тонком незакрепленном слое [19].

В этом случае можно употреблять практически все адсорбенты, хотя их сыпучесть и величина зерен имеют большое значение при приготовлении слоев. Для работы в незакрепленном слое в настоящее время чаще всего применяют окись алюминия, реже — силикагель или порошок полиамидов.

Пластинки с незакрепленным слоем адсорбента приготавливают в плоской кювете, в которую помещают специальную подставку, удерживающую пластинку в нужном положении. На стеклянные пластинки вышеуказанных размеров насыпают адсорбент и раскатывают его специальным валиком, снимая с пластинки избыток адсорбента. В качестве валика обычно служит стеклянная палочка диаметром около 10 *мм* и длиной несколько больше, чем ширина пластинки, на которую надеты кружки, вырезанные из резиновой трубки (рис. 339). Толщину стенок резиновых колец подбирают так, чтобы при накатывании образовался слой толщиной примерно 1 *мм*.

Кружки помещают на таком расстоянии друг от друга, чтобы по обеим сторонам пластинки оставались свободные от адсорбента полосы. Такая накатка удобна для приготовления незакрепленных слоев окиси алюминия. Для силикагеля удобнее стеклянная пластинка, на края которой надеты резиновые кольца несколько большего диаметра.

Преимущество пластинок с незакрепленным слоем адсорбента состоит в том, что их можно легко и быстро приготовить при помощи простого вспомогательного оборудования; их недостатком является малая прочность

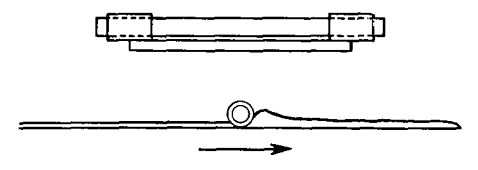


Рис. 339. Устройство для нанесения незакрепленных слоев.

слоя в сухом состоянии. Поэтому пластинки с незакрепленным слоем следует приготовлять непосредственно перед употреблением. Подробные сведения о работе с незакрепленными слоями адсорбентов содержатся в статье Прохазки [21].

9.2. Нанесение образца и проявление хроматограммы

На приготовленном тонком слое адсорбента на расстоянии 10—20 *мм* от края острым шпателем проводят черту, вдоль которой при помощи микропипетки в виде точек или коротких черточек наносится образец. В случае незакрепленного слоя необходимо следить за тем, чтобы при нанесении раствора конец пипетки не касался слоя адсорбента, так как при этом адсорбент прилипает к пипетке.

Поскольку емкость тонкого слоя адсорбента больше, чем емкость бумаги, в одну точку можно наносить до 1 *мг* образца. Нанесение образца можно также осуществить смывая вещество с кончика шпателя каплей растворителя. При нанесении слишком больших количеств вещества при проявлении могут образоваться «хвосты». Для предотвращения этого явления достаточно размыть нанесенный в одну точку образец каплей растворителя.

После нанесения образца растворителю дают испариться и переносят пластинку в камеру для проявления. В качестве таковой удобнее всего использовать стеклянные аквариумы с пришлифованной верхней крышкой. Растворитель, применяемый для проявления хроматограммы, наливают на дно камеры. Пластинки с закрепленным слоем можно проявлять в слегка наклонном или вертикальном положении. В случае пластинок с незакрепленным слоем угол наклона не должен превышать 20°. Для более полного насыщения камеры парами растворителя сначала помещают пластинку в слегка наклоненную камеру так, чтобы растворитель не смачивал стартовую полосу. Затем через несколько минут камеру возвращают в вертикальное положение и начинают проявление. Для равномерного и быстрого проявления помещаемых вертикально пластинок Шталь рекомендовал использовать «пересыщенные» камеры. В таких камерах на боковые стенки помещают полоски фильтровальной бумаги, которые быстро пропитываются растворителями и насыщают ими пространство внутри камеры.

После первого проявления можно высушить пластинку и снова проявить ее в другом растворителе. На квадратных пластинках можно про-

изводить двумерное проявление хроматограммы. Утолщением слоя адсорбента на одном конце пластинки можно получать слои, удобные для разделения веществ с малыми значениями R_f.

Для проявления тонкослойных хроматограмм употребляют все растворители, применяемые при хроматографии на колонках. По данным Прохазки [21], при использовании окиси алюминия необходимо, чтобы растворитель был несколько полярнее, чем в аналогичном случае при проведении колоночной проточной хроматографии.

При тонкослойной хроматографии на порошке полиамида для проявления лучше всего использовать смеси воды с метанолом. Подробные исследования зависимости проведения различных веществ при тонкослойной хроматографии от их строения провели Германек с сотрудниками [76—77б].

9.3. Обнаружение

При хроматографии в тонком слое практически можно использовать все способы обнаружения, употребляемые в хроматографии на бумаге. Кроме того, неорганические адсорбенты дают возможность применять другие методы, которые связаны с разрушением или обугливанием органических веществ. Так, для обнаружения можно использовать концентрированную серную кислоту, треххлористую сурьму, соляную кислоту, хлорную кислоту с последующим нагреванием пластинки. Можно осторожно прогреть пластинку со стороны адсорбента пламенем горелки или при помощи раскаленной проволочки, помещенной непосредственно над слоем адсорбента. Этот способ обнаружения весьма универсален, но не специфичен.

Для обнаружения пятен в ультрафиолетовом свете можно обрызгивать пластинку флуоресцирующими веществами. Для окиси алюминия удобен морин [46], а для силикагеля — сернокислый хинин [90].

Тонкие незакрепленные слои адсорбентов следует обрызгивать осторожно и с большого расстояния. Рекомендуется пластинки с незакрепленным слоем адсорбента обрызгивать перед их высушиванием.

9.4. Микропрепаративная тонкослойная хроматография

По сравнению с хроматографией на бумаге хроматография в тонких слоях значительно удобнее для проведения микропрепаративных работ.

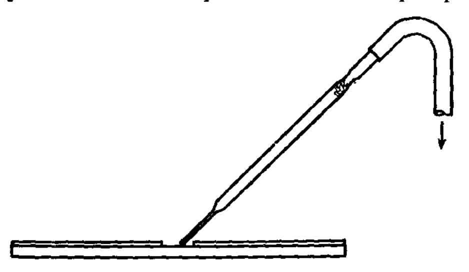


Рис. 340. Трубка для отсасывания адсорбента с веществом.

Нанося образец в виде сплошной стартовой линии, можно даже на небольших пластинках разделить до 50 *мг* смеси веществ. После проявления проводят обнаружение, закрывая большую часть пластинки. Если нет необходимости в применении специфических методов обнаружения, то его про-

водят, приближая раскаленную проволоку к краю пластинки. Отдельные адсорбционные зоны в случае закрепленного слоя вырезают шпателем, а в случае незакрепленного слоя отсасывают при помощи водоструйного насоса и специальной трубки, изображенной на рис. 340. Вещества элюируют подходящим растворителем. Фракции, полученные при микропрепаративной тонкослойной хроматографии, бывают, как правило, относительно более чистыми, чем при микропрепаративном разделении веществ на бумаге, так как в последнем случае они часто загрязняются веществами, которые экстрагируются из самой бумаги.

10. ФРОНТАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Принцип *фронтального анализа* в сущности значительно проще, чем принцип элюционной хроматографии. При нанесении раствора смеси нескольких веществ на хроматографическую колонку наступает частичное разделение. Растворитель, из которого происходит адсорбция веществ, проходит через столбик адсорбента значительно быстрее, чем адсорбируемые вещества. Полоса наименее сильно адсорбируемого компонента, который

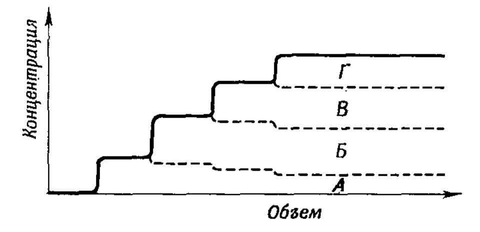


Рис. 341. Схема фронтального анализа.

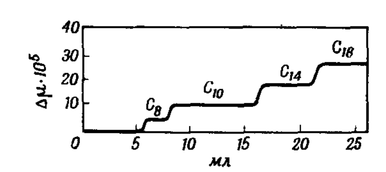


Рис. 342. Фронтальный анализ смеси жирных кислот.

C_8 — каприловая кислота; C_{10} — каприновая кислота; C_{14} — миристиновая кислота; C_{18} — стеариновая кислота.

обычно выделяется из смеси в чистом состоянии, двигается вслед за растворителем. За ней двигаются полосы более прочно адсорбируемых веществ, причем во второй полосе к первому компоненту обычно примешивается второй, а в третьей полосе содержатся уже три вещества и т. д., а в последней полосе — все компоненты хроматографируемой смеси. Если бы отдельные компоненты смеси не оказывали взаимного влияния на адсорбционные свойства друг друга, то количество первого компонента в первой полосе было бы равно его содержанию в исходной смеси. То же самое можно сказать и о концентрации каждого компонента в последующих полосах. Такая картина наблюдается, однако, только при работе с очень разбавленными растворами. Практически же каждый компонент смеси вытесняется следующим, вследствие чего концентрация наименее адсорбируемого компонента в первой полосе повышается и т. д. За ходом фронтального анализа можно следить, если регистрировать изменения концентрации элюата, например на основании изменений показателя преломления. Если построить график зависимости концентрации от объема прошедшего через колонку растворителя, то можно получить кривую, подобную изображенной на рис. 341. Каждая ступень этой кривой соответствует выходу из колонки одного из компонентов смеси. Объем растворителя, прошедшего перед этим через колонку, называется *удерживаемым объемом*.

Если известны изотермы адсорбции компонентов смеси, то такая диаграмма может служить для количественного анализа. Число ступенек кривой равно числу компонентов смеси. Количественный состав смеси можно рассчитать, измеряя высоты отдельных ступенек [51а, 123—136].

Достоинством метода фронтального анализа является его большая чувствительность, позволяющая разделять смеси веществ, мало различающихся по своим адсорбционным свойствам. Поэтому фронтальный анализ часто используется *для разделения членов гомологических рядов*, например алифатических спиртов, жирных кислот и т. д. [6]. При использовании в качестве адсорбента активированного угля этим методом удается разделять вещества по величине или конфигурации их молекул. В отличие от элюционной хроматографии, разделение веществ при фронтальном анализе не ухудшается при наличии в молекулах активных центров.

Метод фронтального анализа не лишен, однако, и определенных недостатков. При количественном расчете результатов анализа на основе измерения высоты отдельных ступенек на хроматографической кривой ошибки, связанные с неточностью измерений, возрастают от ступеньки к ступеньке. Для достижения необходимой точности измерений требуется довольно сложная и дорогая аппаратура. Необходимо также знать изотермы адсорбции всех компонентов разделяемой смеси. Практически это означает, что для каждой новой смеси надо проводить предварительный качественный анализ и определять изотермы адсорбции чистых компонентов.

Детальное описание оборудования для фронтального анализа выходит за рамки настоящей книги. Хроматографирование проводят в металлических колонках различной величины, наполненных очень мелкозернистым (но не порошкообразным) активированным углем. Разделяемый раствор продавливается через колонку под избыточным давлением. Для того чтобы под избыточным давлением газ не растворялся в растворителях и его пузырьки не нарушали ход хроматографии, действие сжатого воздуха или другого газа, как правило, передается на раствор через металлический поршень. Элюат поступает в прибор (так называемый *интерферометр*), позволяющий автоматически регистрировать небольшие изменения концентрации на основе измерения показателя преломления. Результаты измерения получают непосредственно в виде графика (см., например, рис. 342).

11. ВЫТЕСНИТЕЛЬНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Этот метод основан на взаимном вытеснении веществ с поверхности адсорбентов. Над столбиком адсорбента помещают определенное количество раствора разделяемой смеси веществ и после его впитывания добавляют раствор вещества (так называемого *вытеснителя*), которое в данных условиях адсорбируется более прочно, чем все компоненты хроматографируемой смеси. При движении раствора по столбику адсорбента получают хроматограмму, состоящую из ряда полос, нижняя из которых образована наименее прочно адсорбируемым компонентом, каждая последующая — более прочно адсорбируемым веществом, а последняя — вытеснителем. Различие по сравнению с элюционной хроматографией очевидно. В первом случае движение зон обусловлено растворителем, который присутствует во всем столбике адсорбента, а отдельные зоны разделены полосами, в которых, кроме растворителя, нет других адсорбированных веществ. При вытеснительной хроматографии перемещение зон происходит под влиянием вещества, которое вследствие его высокой адсорбируемости постоянно

находится над всеми компонентами разделяемой смеси и действие которого можно сравнить с действием поршня.

Если ход хроматографии контролировать определением концентрации веществ в элюате, то результат анализа графически представляет ступенчатую кривую (рис. 343), каждая ступень которой соответствует индивидуальному компоненту хроматографируемой смеси, а последняя ступень — чистому вытеснителю. Высота отдельных ступенек в известной степени

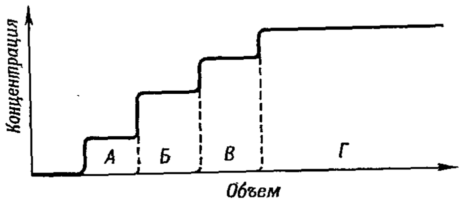


Рис. 343. Схематическое изображение процесса вытеснительной хроматографии.

зависит от природы данного вещества (она определяется изотермой адсорбции), а длина пропорциональна его количеству. Для получения хорошей хроматограммы нужно не только выбрать подходящий вытеснитель, но и правильно подобрать его оптимальную концентрацию. Вытеснителем

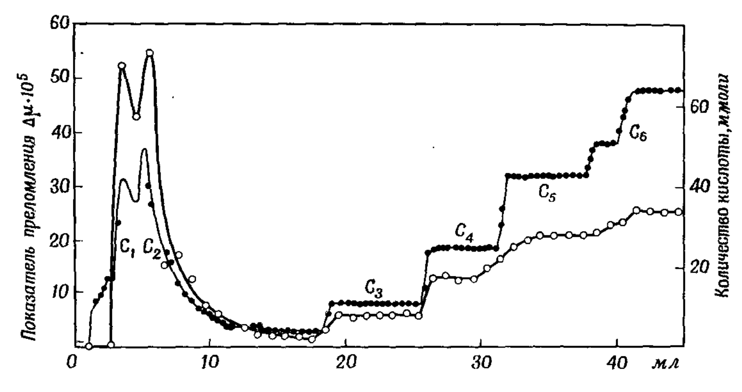


Рис. 344. Вытеснительная хроматография смеси жирных кислот.

C_1 — муравьиная кислота; C_2 — уксусная кислота; C_3 — пропионовая кислота; C_4 — *н*-масляная кислота; C_5 — *н*-валериановая кислота; C_6 — капроновая кислота. В качестве вытеснителя была использована энантовая кислота. Кривая, проведенная через точки, соответствует изменению коэффициента преломления элюата; кривая, проведенная через кружки, — содержанию кислот в элюате, найденному титрованием.

может служить высший гомолог или вещество совсем другого характера, но адсорбирующееся в данных условиях прочнее, чем все компоненты смеси [51а, 72]. Автор метода вытеснительной хроматографии Тизелиус разработал способ установления оптимальной концентрации вытеснителя при условии, если известны изотермы адсорбции как вытеснителя, так и всех компонентов разделяемой смеси [132]. При слишком низкой концентрации вытеснителя наименее прочно адсорбируемое вещество вымывается из колонки уже под влиянием растворителя (рис. 344), так же как и при элюционной хроматографии. Необходимо также правильно подобрать оптимальные размеры столбика адсорбента с тем, чтобы количество

его было достаточным для установления равновесия и образования зон компонентов смеси.

Для проведения вытеснительной хроматографии необходима такая же сложная аппаратура, как и для фронтального анализа (стр. 369). При вытеснительной хроматографии легче, однако, добиться полного разделения компонентов смеси, благодаря чему ее можно использовать и для препаративного разделения. Методику, разработанную Тизелиусом, редко используют для препаративных целей, так как изотермы адсорбции компонентов смеси, как правило, не известны. Другой недостаток этого метода состоит в том, что нужно точно отделять очень близко расположенные адсорбционные зоны. Поэтому в данном случае необходимо применять более точные методы обнаружения, чем, например, при непрерывной элюционной хроматографии.

12. АДСОРБЦИОННАЯ ПЕРКОЛЯЦИЯ

Ни одна из предыдущих методик не позволяет разделять смеси низкокипящих жидких углеводородов. Это обстоятельство связано с используемыми для хроматографии растворителями. Углеводороды на большинстве полярных адсорбентов адсорбируются относительно слабо, и присутствие какого-либо полярного растворителя полностью уничтожает их адсорбционные свойства. Кроме того, при хроматографии углеводородов даже в наиболее низкокипящих растворителях (например, в низкокипящем петролейном эфире) обычно не удается разгонкой полностью отделить растворитель от разделенных углеводородов.

В связи с этим была разработана методика, по которой смеси жидких веществ (чаще всего углеводородов) разделяются фильтрованием через столбик адсорбента. При проведении такого фильтрования по принципу фронтального анализа в чистом виде удается выделить лишь те компоненты, которые в данных условиях адсорбируются наименее прочно. Поэтому такое разделение чаще проводят по принципу вытеснительной хроматографии, что обычно позволяет выделить все компоненты смеси.

Сухой столбик мелкозернистого адсорбента частично смачивают разделяемой смесью и выделение отдельных компонентов осуществляют при помощи вытеснителя, в качестве которого используют растворитель, адсорбирующийся на данном адсорбенте прочнее, чем любой из компонентов смеси. Вытеснитель «проталкивает» разделяемую смесь через столбик адсорбента и сам перемещается вместе с нею. Смесь во время прохождения через адсорбент разделяется на отдельные компоненты (в зависимости от их адсорбционных свойств), которые последовательно выходят из колонки в чистом виде или в виде обогащенных фракций.

Оборудование для адсорбционной перколяции в простейшем случае состоит из хроматографической колонки, снабженной краном на нижнем конце. Обычно используют относительно длинные и узкие колонки [97]. Часто применяют колонки, суживающиеся книзу, или составленные из нескольких частей со ступенчато уменьшающимися диаметрами [95—97], или же из нескольких постепенно суживающихся конусов [74]. Были описаны также колонки, снабженные рубашками для обогрева или охлаждения [97], и др.

В качестве адсорбента чаще всего используется *мелкозернистый активированный уголь и силикагель*, который из всех полярных адсорбентов наиболее пригоден для разделения углеводородов. В качестве вытесни-

телей применяют алифатические спирты, фенолы, бензиловый спирт и т. д.

Методика адсорбционной перколяции была наиболее эффективно использована для анализа *нефтей* и отдельных нефтяных фракций [60, 140].

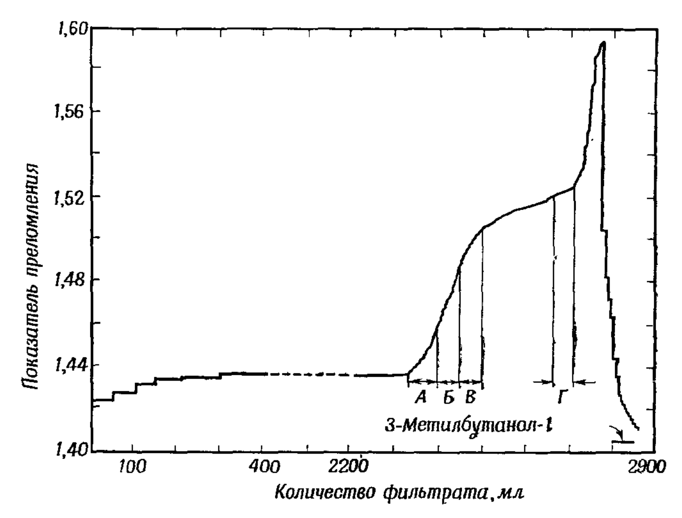


Рис. 345. Разделение 2,8 *л* петролейного эфира.

Начальная часть кривой (до точки *А*) соответствует содержанию парафинов и нафтенов, отрезок *Б* — *Г* — содержанию моноциклических ароматических углеводородов, а максимум кривой — содержанию ароматических бициклических углеводородов.

В работах Майра и сотрудников [95—97] описан способ разделения методом адсорбционной перколяции парафиновых, циклопарафиновых и ароматических углеводородов нефти (рис. 345).

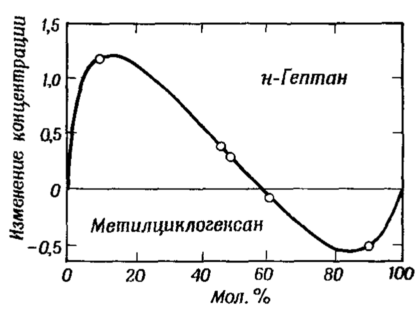


Рис. 346. S-Изотерма.

Методика выделения чистых углеводородов и разделения бинарных смесей насыщенных, циклических и ароматических углеводородов, разработанная Хиршлером [78, 79], основана на том, что из смеси двух жидких веществ обычно прочнее адсорбируется то, которое присутствует в меньшем количестве [38, 70]. Изотерма адсорбции имеет в этом случае так называемую *S-форму* (рис. 346). В случае бинарных смесей и указанной формы изотермы адсорбции всегда имеется концентрация (так называемая концентрация нулевой селективности), соответствующая тому месту на кривой, когда смесь вообще не разделяется. Это явление аналогично образованию

азеотропных смесей. Таким образом, метод позволяет отделить лишь часть вещества, присутствующего в концентрациях, больших концентрации нулевой селективности. Обладая высокой активностью и высокой селективностью, активированный уголь свободен от этого недостатка и позволяет разделять по методике адсорбционной перколяции даже изомерные углеводороды, различающиеся только по положению двойных связей [78], по числу циклов и двойных связей [74], а также стереоизомеры [75].

13. ПРИМЕНЕНИЕ АДСОРБЦИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Адсорбционная хроматография в настоящее время стала одним из самых распространенных методов, используемых в органической химии для выделения веществ в чистом состоянии. Хотя ее применение освещено в многочисленных обзорных статьях, в настоящее время сколько-нибудь полный обзор по применению адсорбционной хроматографии отсутствует. Наиболее полный обзор написан Ледерером [17, 18]. Монографии и обзорные статьи по адсорбционной хроматографии перечислены на стр. 375.

Адсорбционная хроматография применяется как в аналитических, так и в препаративных целях.

В первом случае хроматография может быть использована не только для качественного определения состава смесей, но и для количественного анализа. Особенно большое значение имеет адсорбционная хроматография при анализе газообразных углеводородов, нефтей, терпенов, каротиноидов, стероидов, гликозидов, жирных кислот, сахаров, витаминов, антибиотиков и т. д.

Хроматография служит и для контроля чистоты препаратов. При установлении идентичности при помощи хроматографии можно воспользоваться приемом «смешанной пробы», основанным на следующем: при смешении идентичных веществ не возникает ряда адсорбционных полос.

При аналитическом контроле фармацевтических препаратов, технических смесей красителей и т. д. можно сравнивать хроматограммы анализируемых смесей с хроматограммами стандартных образцов известного качества.

В качестве *препаративного метода разделения* адсорбционную хроматографию используют для выделения и очистки природных веществ или для выделения продуктов химических реакций. Хроматография позволяет осуществить разделение сложных реакционных смесей, причем часто удается выделить все основные продукты реакции. Особенно важное значение имеет хроматография в тех случаях, когда другие методы очистки не дают положительных результатов, например когда компоненты смеси образуют смешанные кристаллы или азеотропные смеси. В случае веществ, которые не кристаллизуются из-за наличия примесей, хроматография позволяет осуществить предварительную очистку, позволяющую получить продукт в кристаллическом состоянии. Для этой цели часто достаточно фильтровать раствор очищаемого вещества через столбик адсорбента, причем загрязнения удерживаются, а из фильтрата начинает кристаллизоваться вещество. Если же вещество удерживается на адсорбенте, а загрязнения проходят в фильтрат, то очищенное вещество вымывают с адсорбента подходящим растворителем. В некоторых случаях проводят хроматографическую очистку небольшой части некристаллизующегося продукта для получения кристаллической «затравки».

При хроматографическом разделении смесей необходимо постоянно следить за тем, не происходит ли какого-либо изменения веществ на адсорбенте — полимеризации, изомеризации, отщепления галогенов, воды и т. п. Правильным подбором адсорбента в большинстве случаев удается избежать этих нежелательных явлений. В некоторых случаях, наоборот, хроматографию используют для определенных превращений, например для дегалогенирования третичных галогенных соединений [150] или для разложения молекулярных соединений ароматических углеводородов (пикратов, стифнатов и т. п.) [107].

ЛИТЕРАТУРА

Обзорные работы

1. Berl W. G., Chromatographic Analysis в книге «Physical Methods in Chemical Analysis», New York, 1951.
2. Binkley W., Wolfrom M., Chromatography of Sugars and Related Substances, New York, 1948.
3. Brockmann H., Neue Methoden in der präparativen Chemie, Berlin, 1943.
4. Cassidy H. G., Adsorption and Chromatography в книге «Technique of Organic Chemistry», Weisberger A., ed., vol. V, New York, 1951.
5. Cassidy H. G., Fundamentals of Chromatography в книге «Technique of Organic Chemitsry», Weissberger A., ed., vol. X, New York, 1957.
6. Клессон С., Адсорбционный анализ смесей, М., 1950.
7. Cook A., Chromatographic Analysis, London, 1941.
8. Цвет М. С., Хромофиллы в растительном и животном мире, Варшава, 1910.
9. Цвет М. С., Хроматографический адсорбционный анализ, М., 1946.
10. Discussions of the Faraday Society, 7 (1949).
11. Фукс Н. А., Метод Цвета (хроматография) в органической химии в сб. «Реакции и методы исследования органических соединений» под ред. Наметкина, М., 1951.
12. Hesse G., Adsorptionsmethoden im chemischen Laboratorium, Berlin, 1943.
13. Chromatografie, sborník, Praha, 1952, Přírodovědecké vydavatelství.
14. Chromatography, Ann. N.Y. Ac. Sci., 49, 2 (1948).
15. Jensen P., Die Bedeutung der chromatographischen Adsorption für die Untersuchung von Teerfarbstoffen und Zwischenprodukten, Basel, 1936.
16. Lederer E., Progrès récent de la Chromatographie, Paris, 1949.
17. Lederer E., Lederer M., Chromatography, 2 ed., Elsevier, Amsterdam, 1957.
18. Lederer E., Chromatographie, vol. I, Masson, Paris, 1959.
19. Michalec Č., Chem. listy, 55, 953 (1961).
20. Mikeš D. a kol., Příručka chromatografických metod, Státní nakladatelství technickéliteratury, Praha, 1961.
20a. Pitra J., Chem. listy, 56, 495 (1962).
21. Procházka Ž., Chem. listy, 55, 974 (1961).
22. Procházka Ž., Chem. listy, 53, 922 (1959).
23. Saenz-Lascano-Ruiz Z., Chovin P., Moureau H., La separation chromatographique de colorants alimentaires et son application à la detection des fraudes, Paris, 1948.
24. Strain H., Chromatographic Adsorption Analysis, New York, 1945.
25. Williams H., An Introduction to Chromatography, London, 1946.
26. Wilstaedt H., L'analyse chromatographique et ses applications, Paris, 1939.
27. Zechmeister L., Cholnoky G., Die chromatographische Adsorptionsmethode, 2 ed., Wien, 1938.
28. Zechmeister L., Progress in Chromatography 1937—1948, London, 1951.
29. Brockmann H., Angew. Chem., 53, 384 (1940).
30. Фукс Н. А., Усп. хим., 18, 206 (1949).
31. Koschara W., Chem. Ztg., 61, 185 (1937).
32. Ледерер Е., Усп. хим., 9, 1124 (1940).
33. Сенявин М. Н., Усп. хим., 18, 183 (1949).
34. Стикс Н. А., Усп. хим., 5, 4 (1936).
35. Williams H., Analyst, 71, 259 (1946).
36. Williams H., Manuf. Chemist, 19, 281 (1948).

Оригинальные работы

37. Bartell F. E., Lloyd L. E., J. Am. Chem. Soc., **60**, 2120 (1938).
38. Bartell F. E., Sloan C. K., J. Am. Chem. Soc., **51**, 1643 (1929).
39. Batzer H., Chem. Ztg., **76**, 397 (1952).
40. Békésy N., Bioch. Z., **312**, 100 (1942).
41. Bielenberg W., Fischer L., Brennst. Chem., **23**, 283 (1942).
42. Boissonnas R. A., Helv. Chim. Acta, **30**, 1689 (1947).
43. Brenner M., Niederwieser A., Experientia, **16**, 378 (1960).
44. Brockmann H., Angew. Chem., **59**, 199 (1947).
45. Brockmann H., Schodder H., Ber., **74**, 73 (1941).
46. Brockmann H., Volpers F., Ber., **82**, 95 (1949).
47. Brown W. G., Nature, **143**, 377 (1939).
48. Cahumann H. J., Anal. Chem., **29**, 1307 (1957).
49. Cason J., Surell G., Allen C. F., Gillies G. A., Elberg S., J. Biol. Chem., **205**, 435 (1953).
50. Cassidy H. G., J. Am. Chem. Soc., **63**, 2735 (1941).
51. Carelli V., Liquori A. M., Mele A., Nature, **176**, 70 (1955).
51a. Claeson S., Arkiv. Kemi Mineral Geol., **A23**, № 1 (1946).
52. Claeson S., Arkiv Kemi Mineral. Geol., **A26**, № 24 (1949).
53. Claeson S., Rec. Trav. Chim., **65**, 570 (1946).
54. Crowe M. O., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **13**, 845 (1941).
55. Crowell W., König O., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **16**, 344 (1944).
56. Cocker J. D., Halsall T. G., J. Chem. Soc., **1956**, 4259.
57. Цвет М. С., Ber. Deutsch. Botan. Ges., **24**, 384 (1906).
58. Dam H., Geiger A., Glavind J., Karrer P., Karrer W., Rothschild E., Salomon H., Helv. Chim. Acta, **22**, 310 (1939).
59. Demole E., J. Chromatography, **1**, 24 (1958).
60. Dinneen G. U., Bailey C. W., Smith J. R., Ball J. S., Anal. Chem., **19**, 994 (1947).
61. Djerassi C., J. Org. Chem., **26**, 167 (1961).
62. Flood H., Z. anal. Chem., **120**, 327 (1940).
63. Френкель П. И., Михайлов А. Н., Тезисы докладов на IX конференции по общим вопросам химии и физики высокомолекулярных соединений, М., 1957.
64. Georges L. W., Bower R. S., Wolfrom M. L., J. Am. Chem. Soc., **68**, 2169 (1946).
65. Glemser D., Rieck G., Angew. Chem., **69**, 91 (1957).
66. Glueckauf E., J. Chem. Soc., **1947**, 1308, 1315, 1321.
67. Glueckauf E., Nature, **156**, 205 (1945); **160**, 301 (1947).
68. Glueckauf E., Proc. Roy. Soc. (London), **186A**, 35 (1946).
69. Graessmann W., Hörmann H., Hartl A., Makromol. Chemie, **21**, 37 (1956).
70. Gurvič L., Kolloid Z., **32**, 80 (1923).
71. Hass H. B., de Vries T., Jaffé H. H., J. Am. Chem. Soc., **65**, 1486 (1943).
72. Hagdahl L., Holman R. T., J. Am. Chem. Soc., **72**, 701 (1950).
73. Herout V., Šorm F., Laboratorní chemické předpisy I, Přírodověd. vyd., Praha, 1952, str. 5.
74. Herout V., Coll. Czech. Chem. Communs., **15**, 381 (1950); Chimija, **1**. 229 (1951).
75. Herout V., Suchý M., Plíva J., Šorm F., Chem. listy, **46**, 97 (1952).
76. Heřmánek S., Schwarz V., Čekan Z., Coll. Czech. Chem. Communs., **26**, 1669 (1961).
77. Heřmánek S., Schwarz V., Čekan Z., Coll. Czech. Chem. Communs., **26**, 3170 (1961).
77a. Heřmánek S., Schwarz V., Čekan Z., Pharmazie, **16**, 566 (1961).
77б. Heřmánek S., Schwarz V., Čekan Z., Coll. Czech. Chem. Communs., в печати.
78. Hirschler A. E., Chem. Abstr., **46**, 519 (1952); пат. США 2559157 (1951).
79. Hirschler A. E., Amon S., Ind. Eng. Chem., **39**, 1587 (1947).
80. Измайлов Н. А., Шраубер М. С., Farmacija, **3**, 1 (1938).
81. Joska J., частное сообщение.
82. Каплан С., Миллер Ф., ЖОХ, **19**, 2038 (1949).

83. Karrer P., Salomon H., Fritsche H., Helv. Chim. Acta, **21**, 309 (1938).
84. Karrer P., Schopp K., Helv. Chim. Acta, **17**, 693 (1934).
85. Karrer P., Weber M. H., Helv. Chim. Acta, **19**, 1025 (1936).
86. Kirchner J. G., Miller M. J., Keller G. J., Anal. Chem., **23**, 420 (1951).
87. Kirchner J. G., Prater A. N., Haagen-Smit A. J., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **18**, 31 (1946).
88. Kuhn R., Lederer E., Ber., **64**, 1349 (1931).
89. Kuhn R., Winterstein A., Lederer E., Z. physiol. Chem., **197**, 141 (1931).
90. Lábler L., частное сообщение.
91. Le Rosen A. L., Anal. Chem., **19**, 1891 (1947).
92. Le Rosen A. L., J. Am. Chem. Soc., **67**, 1663 (1945).
93. Lew B. W., Wolfrom M. L., Goep R. M. Jr., J. Am. Chem. Soc., **68**, 1449 (1946).
94. Lewy K. L., Chem. & Ind. (London), **1945**, 380.
95. Mair B. J., J. Research Natl. Bur. Standards, **34**, 435 (1945); Chem. Abstr., **39**, 4028 (1945).
96. Mair B. J., Forsiatti A. F., J. Research Natl. Bur. Standards, **32**, 151, 165 (1944); Chem. Abstr., **38**, 3569, 3570 (1944).
97. Mair B. J., Gaboriault A. J., Rossini F. D., Ind. Eng. Chem., **39**, 1072 (1947).
98. Miller J. M., Kirchner J. G., Anal. Chem., **25**, 1108 (1953).
99. Мистрюков Э. А., Coll. Czech. Chem. Communs., **26**, 2071 (1961).
100. Mitchell H. K., Haskins F. A., Science, **110**, 278 (1949).
101. Meinhard J. E., Hall N. F., Anal. Chem., **21**, 185 (1949).
102. Mottier M., Potterat M., Anal. Chim. Acta, **13**, 46 (1955).
103. Müller B. P., Helv. Chim. Acta, **26**, 1945 (1943).
104. Müller B. P., Helv. Chim. Acta, **27**, 404 (1944).
105. Offord A. C., Weiss J., Discussions Farad. Soc., **26**, № 7 (1949).
106. Otiai E., Takeuti H., J. Pharm. Soc. Japan, 58, 724 (1938).
107. Plattner P. A., Pfau A. S., Helv. Chim. Acta, **20**, 224 (1937).
108. Prelog V., Wieland P., Helv. Chim. Acta, **27**, 1127 (1944).
108a. Pitra J., Štěrba J., Chem. listy, **56**, 544 (1962).
109. Procházka Ž., Severa Z., Coll. Czech. Chem. Communs., **25**, 1100 (1960).
110. Reich W. S., Biochem. J., **33**, 1000 (1939).
111. Reich W. S., Compt. Rend., **208**, 748 (1949).
112. Reitsema R. H., J. Am. Pharm. Assoc., **43**, 414 (1954).
113. Rice F. A. H., Oster A. G., J. Biol. Chem., **189**, 115 (1951).
114. Rittel W., Hunger A., Reichstein T., Helv. Chim. Acta, **35**, 434 (1952).
115. Sanié Ch., Bull. Soc. Chim., **54**, 580 (1937).
116. Sease G. W., J. Am. Chem. Soc., **69**, 2242 (1947).
117. Silberman H., Silberman S., J. Biol. Chem., **165**, 359 (1946).
118. Strain H. H., J. Am. Chem. Soc., **70**, 588 (1948).
119. Strain H. H., J. Biol. Chem., **105**, 523 (1934).
120. Šorm F., Suchý M., Herout V., Chem. listy, **46**, 55 (1952).
121. Шорм Ф., Героут В., Плива Ю., Усп. хим., **22**, 546 (1953).
122. Stahl E., Pharmazie, **11**, 633 (1956).
123. Stahl E., Chem. Ztg., **82**, 323 (1958).
124. Stahl E., Parfümerie u. Kosmetik, **39**, 564 (1958).
125. Stahl E., Arch. Pharm., **292**, 411 (1959).
126. Stahl E., Pharm. Rundschau, **1** (1959).
127. Stahl E., Fette, Seifen u. Anstrichmittel, **60**, 1027 (1958).
128. Tiselius A., Advances in Colloid Sci., **1**, 81 (1942).
129. Tiselius A., Arkiv. Kemi Mineral. Geol., **B14**, № 22 (1940).
130. Tiselius A., Arkiv. Kemi Mineral. Geol., **B14**, № 33 (1941).
131. Tiselius A., Arkiv Kemi Mineral. Geol., **B15**,№ 6 (1941).
132. Tiselius A., Arkiv Kemi Mineral. Geol., **A16**, № 18 (1943).
133. Tiselius A., Kolloid Z., **195**, 101 (1943).
134. Tiselius A., Science, **94**, 145 (1941).
135. Tiselius A., Claeson S., Arkiv. Kemi Mineral. Geol., **B15**, № 18 (1942).
136. Tiselius A., Hahn L., Kolloid Z., **105**, 177 (1943).
137. Trappe W., Bioch. Z., **305**, 150 (1940); **306**, 316 (1940); **307**, 97 (1941).

138. Троицкий Р., Биохимия, **5**, 375 (1945).
139. de Vault D., J. Am. Chem. Soc., **65**, 532 (1943).
140. Великовский С. С., Нефтяное хоз., **25**, № 9, 30 (1947).
141. Vrkoč J., Herout V., Šorm F., Coll. Czech. Chem. Communs., **24**, 3938 (1959).
142. Weiss J., J. Chem. Soc., **1943**, 297.
143. Weiss J., Nature, **156**, 570 (1946).
144. White J. W., Dryden E. C., Anal. Chem., **20**, 853 (1948).
145. Wieland H., Konz W., Sonderhoff R., Ann., **527**, 160 (1937).
146. Wilson J. N., J. Am. Chem. Soc., **62**, 1583 (1940).
147. Winterstein A., Schön K., Z. physiol. Chem., **230**, 139 (1934).
148. Winterstein A., Stein G., Z. physiol. Chem., **220**, 247 (1933).
149. Winterstein A., Stein G., Z. physiol. Chem., **220**, 263 (1933).
150. Zaoral M., Chem. listy, **47**, 1872 (1953).
151. Zechmeister L., Cholnoky G., Ujhelyi E., Bull. Soc. Chim. Biol., **18**, 1885 (1936); Chem. Abstr., **31**, 3411 (1937).

ГЛАВА **XVI**

Экстракция и противоточное распределение

Б. КЕЙЛ

1. ВВЕДЕНИЕ

Бо́льшая часть методов разделения и очистки, применяемых в органической химии, основана на обогащении определенного вещества при переходе из одной фазы в другую. На переходе вещества из жидкой фазы в газовую и наоборот основана перегонка, на переходе из твердой фазы в газовую — сублимирование, а из твердой в жидкую и наоборот — кристаллизация. Описание экстракции в настоящей книге ограничивается разделением веществ при их переходе в жидкую фазу из твердой фазы или из другой жидкости.

Извлечение вещества из смеси растворителем применяют либо с целью концентрирования и очистки одного вещества, либо для разделения и очистки всех компонентов данной смеси. При этом возможно решение как чисто аналитических задач, так и задач препаративного выделения. В промышленности экстракцию применяют в крупнотоннажном производстве. В лаборатории противоточное распределение стало одним из наиболее чувствительных методов определения чистоты миллиграммовых количеств природных и синтетических органических веществ.

В отличие от большинства других методов очистки экстрагирование чаще всего осуществляют при нормальной температуре, а иногда при охлаждении, что является большим преимуществом при работе с нестойкими веществами. Новые методы противоточной экстракции с большой разделительной способностью непосредственно связаны с развитием хроматографических методов: экстракция твердого вещества жидкостью — с адсорбционной хроматографией, а экстракция жидкости жидкостью — с распределительной хроматографией. Очень часто между этими процессами нельзя провести четкой границы.

Большое значение имеет то обстоятельство, что многие процессы экстракции можно предварительно рассчитать. Хотя такой расчет часто носит лишь приблизительный характер, он позволяет предсказать результат опыта. В разделах, посвященных теории процесса экстракции, будет подробно разработано лишь несколько методик, имеющих большое значение в лабораторной практике органической химии. Более подробную разработку физико-химических и математических основ процесса читатель найдет в соответствующих учебниках и оригинальных работах.

Для отдельных видов экстракции в процессе развития науки возник ряд названий, которые в последнее время оказалось необходимо пополнить новыми. Ниже приведены названия и краткое определение отдельных типов экстракции, которые будут рассмотрены в последующих разделах.

Мацерация. Вещество в твердой фазе экстрагируют многократно отдельными порциями растворителя при нормальной температуре.

Дигерирование. Вещество в твердой фазе экстрагируют многократно отдельными порциями растворителя при нагревании.

Перколяция. Вещество в твердой фазе экстрагируют растворителем при нормальной температуре противоточным методом.

Экстрагирование. Вещество экстрагируют из раствора одной порцией растворителя (простое экстрагирование) или несколькими порциями (повторное и фракционное экстрагирование).

Перфорация. Вещество экстрагируют из раствора непрерывно растворителем. При использовании противотока процесс носит название противоточной перфорации.

Противоточное распределение. Вещество экстрагируют противоточным методом периодически между двумя жидкими фазами.

Распределительная хроматография. Вещество непрерывно экстрагируют противоточным методом между двумя жидкими фазами, одна из которых закреплена на инертном носителе.

В то время как бóльшую часть указанных видов экстракции используют как в лабораториях, так и в промышленности в препаративных целях, противоточное распределение и распределительная хроматография предназначены главным образом для аналитической работы, определения чистоты или идентичности небольших количеств веществ и для изучения некоторых физико-химических свойств органических веществ. Распределительной хроматографии посвящена отдельная глава настоящей книги (гл. XVII). Противоточное распределение по сравнению с другими видами экстракции будет рассмотрено более подробно, так как оно представляет собой новейший, очень эффективный метод разделения, который интенсивно развивается и все шире применяется в лабораториях органической химии.

2. ЭКСТРАКЦИЯ В СИСТЕМЕ ТВЕРДОЕ ВЕЩЕСТВО—ЖИДКОСТЬ

Эффективность любого вида экстрагирования твердого вещества жидкостью определяется прежде всего растворимостью и скоростью перехода вещества из одной фазы в другую. *Растворимость* можно изменить, подбирая соответствующий растворитель. Растворитель выбирают с таким расчетом, чтобы в раствор переходило преимущественно требуемое вещество, а присутствующие загрязнения остались в твердой фазе. *Скорость перехода* вещества из твердой фазы в раствор определяется в основном скоростью проникновения жидкости в твердую фазу, скоростью диффузии вещества в жидкости и скоростью удаления вещества с поверхности раздела фаз. В отличие от системы двух жидких фаз равновесие на границе твердой и жидкой фаз наступает очень медленно. В лабораторной практике при обычных типах экстракции равновесное состояние практически никогда не достигается.

Ускорить приближение к равновесному состоянию удается путем *увеличения поверхности* твердой фазы размалыванием образца, гранулированием и т. д., путем постоянной подачи свежего растворителя на границу фаз, посредством простого перемешивания (при мацерации и дигерировании) или при помощи противотока (например, при перколяции). В экстракторах непрерывного действия экстракт на поверхности твердой фазы постоянно заменяется свежим регенерированным растворителем.

Наиболее благоприятным для достижения равновесия является случай, когда экстрагируемое вещество адсорбировано на поверхности твердой фазы. При этом для осуществления экстракции можно непосредственно использовать принцип хроматографического разделения. Оптимальные условия для проведения такой операции описаны в гл. XIV и XV, посвященных адсорбции и адсорбционной хроматографии. С другой стороны, следует помнить, что интенсивная адсорбция может замедлить или вообще приостановить процесс экстрагирования. В таком случае для подавления адсорбции необходимо выбрать растворитель с бо́льшим сродством к адсорбенту. Подробнее об этом сказано в главе о растворителях.

2.1. Мацерация и дигерирование

Мацерация представляет собой простейший случай экстракции, когда твердую фазу *размешивают с растворителем и отфильтровывают.* Само собой разумеется, что степень экстрагирования повышается при тщательном размельчении твердого вещества. Эффективность процесса увеличивается также при применении избытка растворителя, перемешивании и при тщательном отделении экстракта от оставшегося после фильтрования порошка. *Повторная мацерация* несколькими меньшими порциями свежего растворителя дает лучшее извлечение, чем мацерация в один прием всем количеством растворителя. Тот же процесс, осуществленный при нагревании, носит название *дигерирования.*

Нет надобности подробно описывать этот метод экстрагирования, который в простейшем случае осуществляют в химическом стакане, а экстракт отсасывают на воронке Бюхнера. Мацерацию и дигерирование применяют в лаборатории только в тех случаях, когда необходимо получить быструю информацию и не предъявляется требований к полноте экстрагирования. Примером может служить работа Полянского и Кинни [118] с гуминовыми кислотами.

2.2. Перколяторы и непрерывные экстракторы

Простейший тип *перколятора* представляет собой воронку с широким горлом, снабженную краном для регулирования скорости потока. Перед заполнением в суженную часть перколятора помещают комочек ваты или пластинку из пористого стекла (рис. 347). Затем перколятор заполняют веществом и растворителю дают возможность просачиваться через него под действием собственного веса. Выпускной кран открывают так, чтобы при подаче свежего растворителя уровень жидкости в перколяторе оставался постоянным. После прекращения процесса перколяции экстрагированное вещество освобождают от остатка растворителя отсасыванием на воронке Бюхнера.

Вещество в перколяторе должно иметь соответствующее зернение, чтобы поток жидкости не встречал большого сопротивления. Первоначально перколяцию использовали главным образом при экстрагировании растительных веществ. Противоточный принцип, заключающийся в том, что материал, наиболее богатый экстрагируемым веществом, омывается наиболее концентрированным раствором, а экстрагированный материал в верхних слоях омывается чистым растворителем, обеспечивает значительную эффективность процесса. В случае веществ, чувствительных к окислению, благоприятно сказывается то обстоятельство, что в процессе перколяции вещество не соприкасается с воздухом.

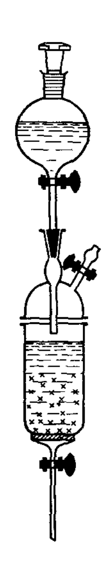


Рис. 347. Перколятор Капсенберга.

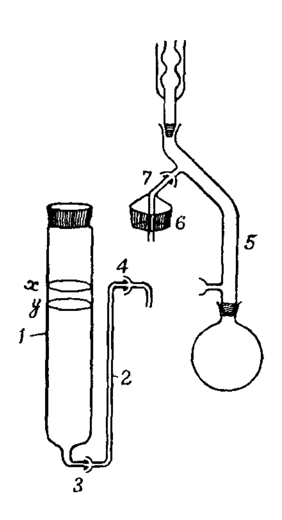


Рис. 348. Экстрактор Крейга.
1 — экстрагируемый материал (поверхность *y*) с растворителем (уровень *x*); *2*, *3*, *4* — сифон на сферических шлифах; *5* — место присоединения перегонной колбы с растворителем к холодильнику; *6*, *7* — соединение (на шлифах) экстрактора с холодильником.

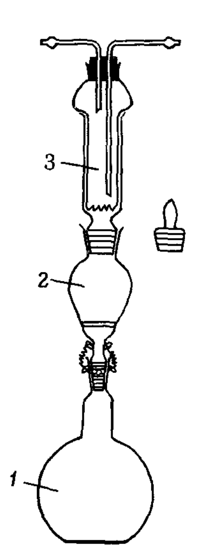


Рис. 349. Экстрактор Кульмана и Гершона.
1 — колба с растворителем; *2* — рабочий объем экстрактора с пористой пластинкой; *3* — холодильник.

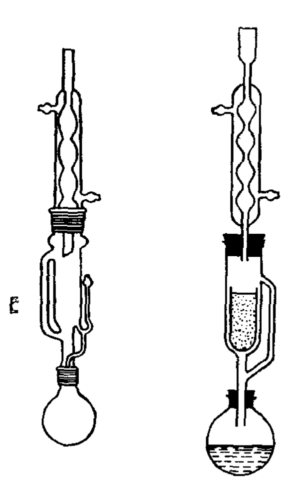


Рис. 350. Экстрактор Сокслета.

Противоточный принцип использован в экстракторе с автоматическим поддерживанием постоянного уровня, описанным Крейгом [2] (рис. 348). В этом экстракторе применено такое же сливное устройство и регенерирование растворителя, как в экстракторе Сокслета. Рис. 348 не требует пояснений.

Очень эффективный экстрактор, работающий при нагревании, описан Кульманом и Гершоном [98] (рис. 349).

Перколяторы не обеспечивают количественного извлечения вещества из твердого материала. Для выполнения этого требования часто бывает необходимо, чтобы растворитель находился в контакте с материалом в течение многих часов. Для этой цели были сконструированы экстракторы, работающие автоматически со сравнительно небольшим количеством растворителя (рис. 350) [135].

Экстрактор этого типа состоит из перегонной колбы, экстракционного сосуда и холодильника, соединенных на шлифах. Совершенно недопустимо для уплотнения экстрактора применять каучук, так как последний растворяется в большинстве органических растворителей, загрязняя экстрагируемый продукт.

Экстрагируемый материал, помещаемый в экстракционный сосуд, должен иметь пористую или зернистую структуру, чтобы растворитель мог беспрепятственно проходить через него. Материал помещают либо непосредственно в экстракционный сосуд, снабженный промежуточным дном из пористого стекла, либо в специальный *патрон* из фильтровальной бумаги. Пары растворителя из перегонной колбы поступают в широкую соединительную трубку, которую целесообразно термоизолировать. После конденсации паров в обратном холодильнике растворитель попадает на материал в патроне. Когда экстракционный сосуд наполнится до сгиба сливной трубки, экстракт сбрасывается по сифону в перегонную колбу и весь процесс повторяется. Для полного извлечения иногда бывает достаточно нескольких часов; в случае веществ, с трудом переходящих в раствор, требуется более длительное время, иногда несколько дней.

Так как прибор Сокслета часто работает непрерывно целые сутки, а растворитель представляет собой горючую жидкость, необходимо обеспечить полную безопасность эксплуатации. Электрический нагреватель с закрытой спиралью накала и реостатом, нагревательная рубашка из стеклянной ткани (см. гл. IV) или воздушная баня с ламповым обогревом обычно достаточно надежны.

Для обеспечения длительного действия аппарата обратный холодильник нужно выбрать достаточной длины, чтобы не происходило постепенного испарения содержимого перегонной колбы. Это особенно важно при работе с летучими растворителями. У некоторых менее совершенных конструкций после наполнения сливной трубки экстракт не стекает сразу вниз, а капает с той же скоростью, с какой растворитель стекает из обратного холодильника. Тот же дефект имеет место в том случае, когда растворитель с трудом проходит через патрон или при слишком плотном прилегании патрона к сифону. В таких случаях для быстрого удаления экстракта из экстракционного сосуда столбик экстракта в восходящем плече сливной трубки можно очень осторожно нагреть горящей спичкой. Гораздо безопаснее устранить дефект, продувая аппарат через обратный холодильник. При сборке прибора Сокслета рекомендуется подложить под бумажный патрон кусок пористой глиняной тарелки или пластинку из пористого стекла.

По выше описанному принципу было сконструировано бесчисленное множество лабораторных экстракторов для больших и малых количеств

вещества. В сообщениях, посвященных выделению природных веществ, описываются все новые и новые специальные конструкции, приспособленные к характеру обрабатываемого материала. Ниже приведено несколько типичных примеров. Незначительные количества вещества можно экстрагировать в тигле с дном из пористого стекла, подвешенном на обратном холодильнике [21], как это схематически изображено на рис. 351. Экстрактор того же типа с медной спиралью охлаждения показан на рис. 352.

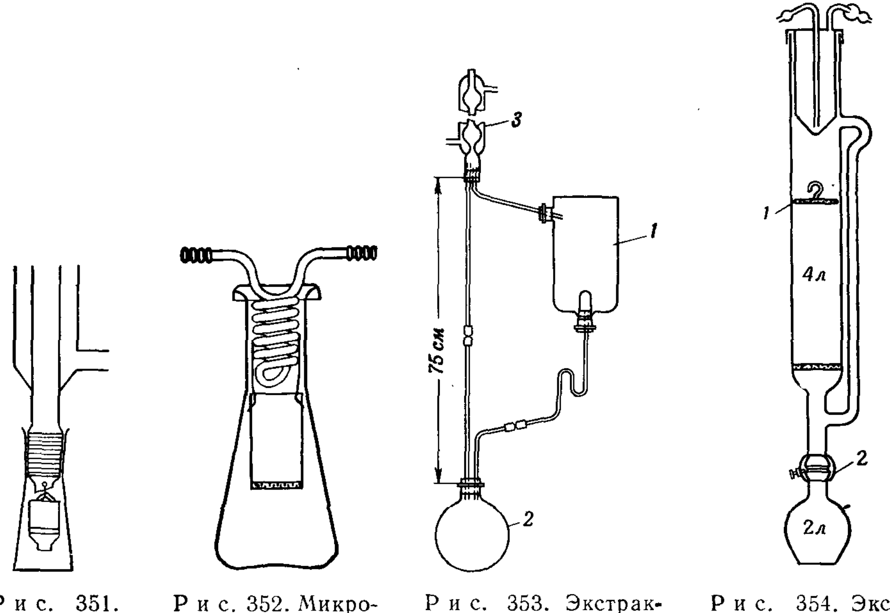


Рис. 351. Микроэкстрактор Блаунта.

Рис. 352. Микроэкстрактор Хааиена и Бадума.

Рис. 353. Экстрактор для больших количеств материала.

1 — рабочий объем экстрактора; 2 — перегонная колба; 3 — холодильник.

Рис. 354. Экстрактор Шебела и Праусница.

1 — незакрепленная пористая пластинка из стекла; 2 — сферический шлиф.

Такая конструкция непригодна для работы с низкокипящими жидкостями (эфир). Микроэкстракторы описаны Кульманом [88], Броунингом [30], Горбахом [65] и другими [50, 129].

Средние и большие количества можно экстрагировать либо в приборах, собранных из обычных стандартных элементов, либо при помощи специальных аппаратов, выпускаемых различными фирмами. Примером прибора первой группы может служить *экстрактор Эпплцвейга* [9] для больших количеств или конструкция, показанная на рис. 353 [18]. Примером прибора второй группы является *экстрактор Шебела и Праусница* [131] (рис. 354).

В некоторых экстракторах патрон с экстрагируемым материалом прогревается парами кипящего растворителя. Для применения высококипящих растворителей и для нестойких веществ были созданы вакуумные экстракторы. Сравнение эффективности отдельных типов экстракторов приведено в работе [1]; более подробные сведения о специальных конструкциях можно найти в оригинальной литературе [16, 22, 78, 84, 120, 126].

3. ГЕТЕРОГЕННОЕ РАВНОВЕСИЕ ДВУХ ЖИДКИХ ФАЗ

Отношение, в котором вещество распределяется между двумя взаимно несмешивающимися жидкостями, зависит от многих факторов, прежде всего от концентрации вещества, относительного количества жидких фаз, ассоциации растворенного вещества с растворителем и т. д. Простейшие сведения об этом отношении дает *закон Нернста*, согласно которому отношение концентраций растворенного вещества в двух несмешивающихся жидкостях, находящихся в равновесии, при определенной температуре является величиной постоянной

$$\frac{C_1}{C_2}=K. \qquad (1)$$

Эта константа называется *коэффициентом распределения*. Необходимо подчеркнуть, что в этой простейшей форме закон Нернста имеет силу лишь в исключительных случаях. Условия равновесия, главным образом из-за

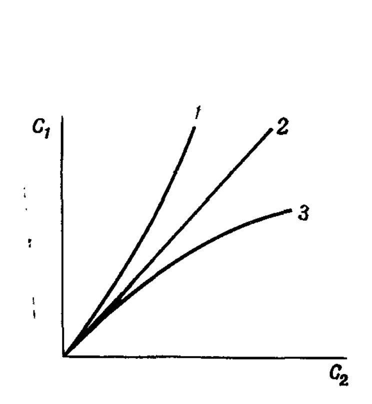


Рис. 355. Изотермы экстракции.

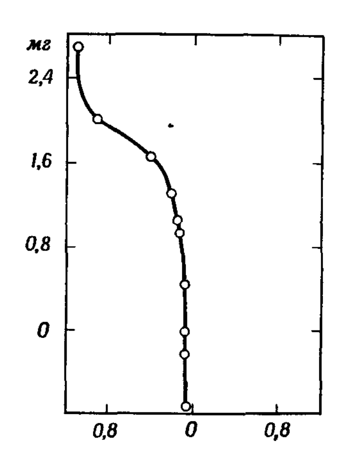


Рис. 356. Зависимость коэффициента распределения от концентрации вещества (изотерма экстракции плазмохина).

влияния диссоциации и ассоциации, гораздо сложнее. Отношение концентраций растворенного вещества в обеих фазах графически можно изобразить в виде изотермы (рис. 355), которая в идеальном случае, когда закон Нернста действует без ограничений, представляет собой прямую линию (коэффициент распределения является постоянным, изотерма *2*, рис. 355). При отклонении от закона изотерма становится нелинейной и отклоняется в сторону одной или другой фазы (изотермы *1* или *3* на рис. 355). Вероятность отклонения изотермы растет с повышением концентрации раствора. Для сильно разбавленных растворов, применяемых при аналитическом противоточном распределении, закон Нернста применим без каких-либо поправок. Напротив, при препаративной экстракции приходится работать с растворами таких высоких концентраций, что двух-

компонентная система, по существу, превращается в трехкомпонентную двухфазную систему. Для выражения равновесных состояний в таких случаях приходится пользоваться треугольной диаграммой.

В качестве наглядного примера можно привести работу Крейга [39] по измерению зависимости коэффициента распределения лекарственного препарата плазмохина от его концентрации. Образец вещества был растворен взбалтыванием в двух фазах (по 10 *мл*) и для различных концентраций аналитическими методами был определен коэффициент распределения. Из графика на рис. 356 видно, что в области концентрации 1 *мг/мл* величина коэффициента распределения более или менее постоянна. При концентрации выше 10 *мг/мл* коэффициент распределения начинает сильно изменяться, а при концентрации 100 *мг/мл* плазмохин в одной фазе растворяется уже приблизительно в 10 раз лучше, чем в другой, в то время как при первоначальной концентрации (1 *мг/мл*) он распределялся между фазами приблизительно одинаково. В математическом выражении закона Нернста употребляются молярные концентрации. Однако часто концентрацию выражают в объемных или весовых единицах. Иногда применяют и другие способы выражения концентраций, например *моль/л* или *мг/мл*.

Необходимо также уяснить зависимость между *коэффициентом распределения* и растворимостью вещества. Коэффициент распределения можно непосредственно определить по значению растворимости только в случае насыщенных или близких к насыщенным растворов. Если две отдельно взятые фазы насытить данным веществом, а затем слить вместе и перемешать, то никаких существенных изменений в распределении вещества не наступит. Однако известно, что в концентрированных растворах коэффициент распределения имеет совершенно иные значения, чем в сильно разбавленных растворах. Поэтому нельзя непосредственно по значениям растворимости вещества в двух жидкостях судить о величине коэффициента распределения, и наоборот.

Как будет показано ниже в разделе, посвященном растворителям, коэффициент распределения определяется главным образом строением растворенного вещества. Как правило, вещества, в которых преобладают гидрофобные группы (длинные алифатические цепи, бензольные ядра и т. д.), лучше растворимы в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью. Напротив, вещества с гидрофильными группами (гидроксилы, карбоксилы, сульфогруппы, биполярные ионы и т. д.) обычно хорошо растворимы в растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью. Не меньшее влияние на коэффициент распределения оказывает молекулярный вес растворенного вещества. Более подробное обсуждение влияния строения на коэффициент распределения приведено в работах [60, 154].

Все сказанное выше относится к системам, в которых достигнуто равновесие. Теоретическая обработка соотношений, имеющих место в неравновесной системе, представляет собой гораздо более сложную задачу. В большинстве процессов экстрагирования мы стремимся к достижению равновесного состояния; однако в отдельных случаях, например в противоточных колонках, это требование не выполнимо уже в силу самих условий опыта. Здесь мы чаще всего вынуждены довольствоваться эмпирическими зависимостями.

Скорость достижения равновесного состояния зависит от природы двух жидких фаз и растворенных веществ. В качестве примера можно привести данные, полученные при изучении скорости достижения равновесного состояния для различных производных пенициллина [12]. Твердое

вещество растворяли в одной фазе в пробирке с пришлифованной пробкой, вторая фаза была осторожно наслоена. Объемы были выбраны так, чтобы над жидкостями под пробкой осталось воздушное пространство. Затем пробирки с одинаковой скоростью поворачивали на 180° и после каждого поворачивания фазам давали возможность расслоиться. Из графика на рис. 357 видно, что для достижения равновесия в случае разных производных пенициллина требуется различное число поворачиваний пробирок. Очень многое зависит также от того, в какой фазе было первоначально растворено вещество.

Хантер и Неш [79] пытались разработать теорию для объяснения механизма перехода между фазами и достижения равновесного состояния. Согласно этой теории, на поверхности контакта фаз образуется пленка обеих жидкостей, более стабильная, чем окружающая жидкость. В то

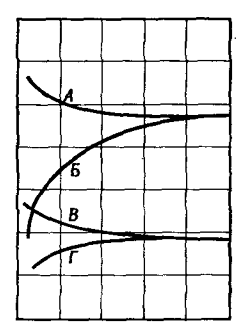


Рис. 357. Установление равновесного состояния между двумя жидкими фазами (раствор вещества в одной фазе смешивали в пробирке с одинаковым объемом другой фазы).

На графике показана скорость установления равновесного состояния в зависимости от числа «переворотов». Система фаз: эфир — фосфатный буфер с pH 4,6. Вещество первоначально растворяли в верхней фазе (кривая *А*, *В*) или в нижней фазе (кривая *Б*, *Г*). Кривая *А*, *Б* — для бензилпенициллина; кривая *В*, *Г* — для *п*-оксибензилпенициллина.

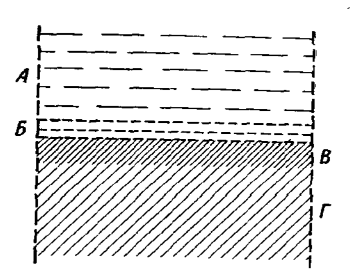


Рис. 358. Схема теории стабильных пленок.

А — легкая жидкость; *Б* — стабильная пленка легкой жидкости; *В* — стабильная пленка тяжелой жидкости; *Г* — тяжелая жидкость.

время как обе фазы находятся в движении, взаимное перемещение фаз в пленке практически не происходит. Если данное вещество переходит из одной фазы в другую, то скорость перемещения его частиц при попадании в стабильную пленку заметно снижается и дальнейшее перемещение в пленке определяется преимущественно диффузией. Теория предполагает, что установление равновесия между пленками обеих фаз происходит мгновенно. Из пленки экстрагирующей жидкости частицы диффундируют в «собственно» фазу. Эта система схематически изображена на рис. 358. В соответствии с этой теорией замечено, что слабое перемешивание двух соприкасающихся фаз, не вызывающее завихрения на границе раздела, не повышает скорости достижения равновесия [66, 156].

Оптимальным условием для быстрого установления равновесия является попеременное встряхивание и расслаивание фаз, как это осуществляют в лабораторных условиях при экстракции в делительной воронке. При этом образуется большая поверхность контакта обеих фаз. Слишком тонкое эмульгирование фаз с образованием плохо расслаивающейся эмульсии нежелательно, так как на границе фаз при этом образуется стабильная пленка.

4. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ФАЗ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЩЕСТВА ПРИ ЭКСТРАКЦИИ

4.1. Выбор растворителей

Основные сведения о растворителях приведены в главе, посвященной кристаллизации. В настоящем разделе приведены дополнительные данные об экстракции и противоточном распределении.

Знание факторов, влияющих на растворимость данного химического соединения, существенно облегчает задачу выбора оптимального растворителя [3]. При этом большую помощь оказывает изучение коэффициента

Таблица 29

Влияние химического строения растворителя на коэффициент распределения

А. КОЭФФИЦИЕНТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭТИЛЕНХЛОРГИДРИНА В СИСТЕМЕ ОРГАНИЧЕСКИЙ РАСТВОРИТЕЛЬ — НАСЫЩЕННЫЙ РАСТВОР ХЛОРИСТОГО НАТРИЯ [154]

Растворитель	Коэффициент распределения
Углеводороды	
Бензол	0,080
Циклогексан	0,016
Тетралин	0,060
Спирты	
Амиловый спирт	3,8
2-Этилциклогексанол	1,6
Альдегиды	
Масляный альдегид	5,0
Фурфурол	4,3
Кетоны	
Ацетон	2,8
Циклопентанон	6,3
Циклогексанон	6,5
2,6-Дипропилциклогексанон	1,5
Сложные эфиры	
Этилацетат	4,0
Бутилпропионат	2,8
Бутилацетат	3,6

Б. КОЭФФИЦИЕНТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ГОМОЛОГИЧЕСКОГО РЯДА ФЕНОЛОВ В СИСТЕМЕ ЦИКЛОГЕКСАН — ВОДА [3]

Фенол	Коэффициент распределения
о-Крезол	1,3
м-Крезол	0,7
п-Крезол	0,8
о-Этилфенол	6,8
м-Этилфенол	2,7
п-Этилфенол	2,8
2,6-Ксиленол	19,0
2,5-Ксиленол	5,9
2,4-Ксиленол	5,7
3,5-Ксиленол	3,5

распределения данного вещества в различных типах растворителей и изучение коэффициента распределения химически родственных веществ (гомологов и т. д.) в одном и том же растворителе.

Примерами исследований такого типа являются работа Вайсмана [154] по подбору оптимального растворителя для количественного извлечения этиленхлоргидрина из воды и работа Голумбика [3] (см. табл. 29), в кото-

рой сопоставлены коэффициенты распределения различных фенолов в системе циклогексан — вода.

В своей работе Вайсман исходил из предположения, что растворимость этиленхлоргидрина зависит от наличия водородных связей между гидроксильными группами и хлором. Оптимальный растворитель должен образовывать с этими группами более прочный вид связи. Следовательно, сразу можно отметить, что углеводороды совершенно непригодны в качестве растворителя. Спирты могут образовывать водородные связи, но нельзя ожидать, чтобы в этом отношении они превосходили воду. В случае альдегидов и кетонов имеется возможность образования ацетальной связи, а в случае сложных эфиров — возможность образования ортоэфиров. Если в α-положении к карбонильной группе имеется алкильная группа, то оказывают влияние пространственные затруднения. Эти влияния отчетливо видны из данных табл. 29. Наилучшими оказались растворители, содержащие карбонильную группу. Хорошо заметно уменьшение растворимости в 2,6-дипропилциклогексаноне по сравнению с циклогексаноном, обусловленное пространственными затруднениями.

Очень сильно сказывается влияние пространственных затруднений у фенолов (табл. 29, Б). Алкильные группы в *о*-положении снижают растворимость фенолов в воде в гораздо большей степени, чем те же заместители в *м*- или *п*-положении. Эта зависимость становится особенно наглядной при сравнении 2,6-ксиленола с его изомерами.

Список растворителей, наиболее употребляемых для экстракции и противоточного распределения, приведен в табл. 30 *. При выборе растворителя в каждом конкретном случае необходимо учитывать следующие факторы:

1. *Взаимная растворимость фаз.* Для точного соблюдения условий экстракции и получения воспроизводимых результатов гораздо удобнее, если фазы лишь ограниченно растворимы друг в друге. Растворители, наименее растворимые друг в друге, расположены в ряду, приведенном в табл. 30, на максимальном удалении друг от друга.

2. *Растворимость данного вещества и селективность растворителя.* Растворители, приведенные в начале табл. 30, лучше растворяют гидрофобные вещества (так как они имеют низкую диэлектрическую проницаемость), в то время как растворители, размещенные в конце таблицы, удобно использовать при работе с веществами гидрофильного характера. Ионизирующиеся вещества часто можно переводить из гидрофильной фазы в гидрофобную и наоборот посредством соответствующего изменения pH. При низких значениях pH органические кислоты преимущественно существуют в неионизированной, а органические основания — в ионизированной форме. При высоких значениях pH наблюдается обратная картина.

3. *Коэффициент распределения.* При препаративной экстракции обычно стремятся выбрать такой растворитель, в который данное вещество возможно быстрее переходило из растворителя. Для аналитического противоточного распределения и доказательства индивидуальности веществ необходимо подыскать такую систему фаз, в которой величина *K* приближалась бы к 1,0. При этом очень важно знать степень отклонения данной системы фаз от закона Нернста.

---

* Наряду с растворителями, приведенными в табл. 30, в качестве полярных фаз можно также использовать органические нитрилы, не смешивающиеся с менее полярными растворителями (см. обзор [128]).

Таблица 30

Растворители, наиболее употребляемые для экстракции

Растворитель	Т. кип., °С	Удельный вес	Растворитель	Т. кип., °С	Удельный вес
Пентан	36	0,63	Третичный амиловый спирт	102	0,81
Гексан					
Гептан	98	0,68	Первичный бутиловый спирт	117	0,81
Циклогексан	81	0,78			
Циклопентан	49	0,75	Вторичный бутиловый спирт	100	0,81
Бензол	80	0,88			
Толуол	111	0,87	Третичный бутиловый спирт	83	0,79
Этиленхлорид	84	1,26			
Тетрахлорэтилен	121	1,62	*н*-Пропиловый спирт	97	0,80
Хлористый метилен	42	1,34	Изопропиловый спирт	82	0,79
Четыреххлористый углерод	77	1,60	Этиловый спирт	78	0,79
			Метиловый спирт	65	0,79
Хлороформ	61	1,50	Ацетонитрил	82	0,78
о-Дихлорбензол	179	1,30	Нитрометан	101	1,13
Сероуглерод	46	1,26	Нитроэтан	114	1,06
Диизопропиловый эфир	69	0,72	Монометиловый эфир этиленгликоля	125	0,97
Диэтиловый эфир	35	0,72			
Фуран	32	0,94	Пиридин	115	0,98
Фурфурол	162	1,16	Морфолин	128	1,00
Тиофен	80	1,07	Анилин	184	1,02
Метилэтилкетон	84	0,82	Фенол	181	1,05
2-Метилциклогексанон	162	0,92	Ледяная уксусная кислота	118	1,05
Ацетон	56	0,79			
Диоксан	101	1,03	Формамид	105 (11 *мм*)	1,14
Изоамилацетат	142	0,87			
Пропилацетат	102	0,89	Вода	100	1,00
Этилацетат	77	0,90	Растворы неорганических электролитов		
Нитробензол	211	1,22			
Циклогексанол	161	0,94			
Первичный амиловый спирт	138	0,89			

4. *Устойчивость вещества в растворе.* Как правило, вещества в растворе гораздо менее стабильны, чем в твердом состоянии. Часто нежелательных окислительных и гидролитических реакций, фотореакций и т. д. можно избежать при работе в инертной атмосфере или в темноте. При экстрагировании органических кислот спиртом необходимо учитывать возможность этерификации. Наоборот, сильнощелочная среда может ускорить гидролиз сложных эфиров, взятых в качестве растворителя. При использовании кетонов могут происходить реакции конденсации и т. д.

5. *Чистота и устойчивость растворителя.* Так же как при кристаллизации и хроматографировании, безусловным требованием, предъявляемым к растворителю, является его чистота. Очистке растворителей, которой посвящена отдельная глава настоящей книги, следует уделять особенное внимание при аналитических работах. Растворитель должен упариваться без остатка и не должен содержать примесей, мешающих аналитической

оценке результатов опыта, или веществ, снижающих его собственную стабильность. Особенно это относится к следам металлов, которые часто являются сильными катализаторами процессов автоокисления (например, фенола, анилина и т. д.).

6. *Различие удельных весов обеих фаз.* От этого фактора в значительной степени зависит скорость расслаивания фаз.

7. *Склонность к образованию эмульсий.*

8. *Вязкость.* Быстрому достижению равновесия часто препятствует трудность перевода вязкой фазы в диспергированное состояние (например, при использовании глицерина в качестве гидрофильной фазы).

9. *Простота в обращении и безопасность.* В качестве примера можно привести жидкий сернистый ангидрид, который в лабораторных условиях не находит применения, хотя, как экстрагент, обладает рядом замечательных свойств и используется при экстракции в промышленных масштабах. Всегда следует помнить, что такие растворители, как эфир, сероуглерод и углеводороды, очень легко воспламеняются.

10. *Возможность быстрого количественного определения растворенных веществ.* Весовое определение содержания растворенного вещества удобно осуществлять в тех случаях, когда растворитель можно быстро и количественно удалить (отгонкой и т. д.). В других случаях количественные измерения часто проводят колориметрическим методом. Определить содержание вещества на основе измерения интенсивности его поглощения в ультрафиолетовой области невозможно в тех случаях, когда сам растворитель поглощает свет в той же области (пиридин, фенол, анилин, нитробензол и т. д.). В некоторых случаях это нежелательное явление вызывается примесями в растворителе, и после соответствующей очистки такой раствор можно использовать для измерений. Требование абсолютной инертности предъявляется к растворителю и при оценке экстракта биологическими тестами.

11. *Легкость удаления растворителя из экстракта.* Основными способами удаления растворителя являются упаривание, диализ (в случае высокомолекулярных веществ), повторная экстракция, осаждение и отгонка с водяным паром.

Подобрать растворитель, отвечающий всем перечисленным требованиям, бывает довольно трудно. В тех случаях, когда один растворитель непригоден, иногда можно пользоваться смесью двух или нескольких растворителей. Однако при этом обычно снижается устойчивость двухфазной системы.

Устойчивость состава фаз — одно из наиболее важных условий в тех случаях, когда необходимо точное соблюдение условий опыта, т. е. прежде всего при определении коэффициента распределения, при аналитической количественной экстракции и противоточном распределении. Как уже отмечалось выше, растворители в табл. 30 расположены таким образом, что наиболее удаленные друг от друга соединения обладают наименьшей взаимной растворимостью. Система из мало растворимых друг в друге растворителей, как правило, обладает хорошей селективностью, и состав фаз не зависит сильно от колебаний температуры, в результате чего процесс экстракции оказывается в достаточной степени воспроизводимым. В системах растворителей, близких по физико-химическим свойствам, например в системе низший спирт — вода, колебания температуры очень сильно сказываются на равновесии. Метанол и этанол смешиваются с водой неограниченно; бутанол с водой дает две фазы, состав которых сильно меняется в зависимости от изменения температуры. При повышенной температуре

эти фазы лучше растворимы друг в друге, поэтому из бутанола, насыщенного водой при повышенной температуре, при охлаждении будет выделяться вторая фаза — вода, насыщенная бутанолом. Аналогичную неустойчивую систему образует коллидин с водой. В этом случае фазы лучше смешиваются при пониженной температуре, и из коллидина, насыщенного водой, при незначительном повышении температуры начинает выделяться вторая фаза — вода, насыщенная коллидином.

При работе с двухфазной системой, состоящей из трех и более компонентов, создаются еще более сложные условия. Проследим это на примере смеси бутанол — этанол — вода. В то время как в случае двухкомпонентной системы относительное количество компонентов не имеет значения (встряхивание 3 об. бутанола с 7 об. воды приводит к образованию фаз того же состава, что и встряхивание 3 об. воды с 7 об. бутанола), в случае трехкомпонентной системы относительное количество компонентов определяет состав фаз. Этанол повышает взаимную растворимость бутанола и воды, поэтому при достаточно высоком содержании этанола система становится гомогенной.

Постоянство состава фаз может нарушиться в случае взаимодействия между составляющими системы. Типичным примером может служить этерификация в системе бутанол — уксусная кислота — вода. Равновесие в такой системе может устанавливаться в зависимости от температуры в течение нескольких дней.

Как следует из *правила Гиббса* о степенях свободы многокомпонентных систем, увеличение числа компонентов смеси уменьшает число степеней свободы. Если две составляющие одной фазы лишь незначительно растворимы во второй фазе, как, например, в системе пентан — бензол — вода, то воспроизводимость опыта будет хорошая. Напротив, в системе, где одна составляющая хорошо смешивается с двумя другими, ограниченно растворимыми друг в друге, как, например, в системе бутанол — этанол — вода, воспроизводимости добиться трудно. Специальный случай представляет собой двухкомпонентная система, которая в присутствии следов влаги переходит в трехкомпонентную и образует две фазы. Примером такой неустойчивой системы может служить смесь ледяной уксусной кислоты с декалином (1 : 1), образующая гомогенный раствор; однако уже контакт с влагой воздуха, адсорбированной на фильтровальной бумаге, вызывает расслоение смеси на две фазы.

Само собой разумеется, что на состояние неустойчивой многокомпонентной системы изменения температуры влияют в еще большей степени, чем на состояние двухкомпонентной системы с ограниченной растворимостью фаз. Поскольку успех многих экспериментов в первую очередь зависит от тщательности соблюдения постоянства температуры, при работе необходимо использовать термостаты или точно термостатируемые холодильники. Равновесие различных двухфазных систем растворителей подробно рассмотрено в работе [144].

4.2. Влияние неорганических веществ на взаимную растворимость фаз

Неорганические вещества, растворенные в водной фазе, повышают ее диэлектрическую проницаемость и тем самым увеличивают различия между гидрофильной и гидрофобной фазами. При добавлении достаточного количества хлористого натрия, сернокислого натрия, хлористого аммония и т. п. в систему этанол — вода образуется две фазы: солевая и спиртовая. Это явление можно использовать при работе с рядом растворителей, неогра-

ниченно смешивающихся с дистиллированной водой. Разумеется, добавление соли в систему ограниченно смешивающихся фаз типа бутанол — вода тоже содействует повышению устойчивости фаз.

Следует отметить, что многие соли растворяются и в органических растворителях, затрудняя проведение экстракции. В табл. 31 приведены

Таблица 31

Растворимость неорганических веществ в органических растворителях (количество граммов вещества в 100 г абсолютного растворителя)

Вещество	Температура, °C	Растворимость			
		метанол	этанол	эфир	ацетон
$AgNO_3$	19	3,7	3,1		0,4
$CaCl_2$	20	22,6	60,6		
$CoCl_2$	20		56,2	0,02	2,7
$CuCl_2$	15,5	58,0	52,9	0,04	2,9
$FeCl_3$	18				62,8
$HgCl_2$	20	52,3	47,6	6,40	126,7
I	15		20,5	20,60	
KCN	19,5	4,9	0,9		
KCl	18,5	0,5	0,03		0,0
KI	20,5	16,5	1,7		2,3
K_2SO_4	15		0,22		
$KMnO_4$	13				208,6
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	3	28,9	1,3		
NH_4Cl	19,5	3,4	0,6		
$(NH_4)_2SO_4$	15		0,1		
NaCl	18,5	1,4	0,06		0,0
$NaNO_2$	19,5	4,4	0,3		
$SnCl_2$	18				55,7
$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	20			11,30	

значения растворимости некоторых неорганических веществ в органических растворителях. Конечно, решающим фактором всегда остается коэффициент распределения, а не растворимость в одной из фаз.

Добавлением избытка неорганической кислоты или основания можно полностью подавить ионизацию органических кислот и оснований. Таким образом можно экстрагировать органическим растворителем сразу все присутствующие органические кислоты или основания. Гораздо большей селективности экстракции можно добиться, подбирая pH буфера так, чтобы одна органическая кислота, оставаясь в диссоциированной форме, перешла в водную фазу, а диссоциация другой органической кислоты оказалась подавленной, благодаря чему вторая кислота останется в органической фазе.

Добавление буфера имеет огромное значение для точного подбора коэффициента распределения при противоточном распределении. С помощью этого метода оказалось возможным выделить и разделить на химически индивидуальные вещества группу пенициллинов. Следует учесть, что многие буферные растворы повышают растворимость ряда органических

веществ в водной фазе. Для регулирования pH при экстракции наиболее удобны буферные соли, мало растворимые в органических растворителях, например фосфатные буферы.

Если водная фаза тяжелее органической, то добавление неорганических солей часто улучшает разделение фаз и препятствует образованию эмульсии. Вместе с тем слишком высокая концентрация соли может помешать последующему выделению извлеченных веществ.

4.3. Изменение растворимости путем добавления органических веществ

Существует ряд диссоциирующих органических веществ, которые образуют с экстрагируемым веществом соли, обладающие повышенной растворимостью в одной из фаз. Примером может служить пенициллин, триэтиламиновую соль которого можно количественно экстрагировать хлороформом из водных солевых растворов. Растворимость слабого органического основания — стрептомицина в органических растворителях сильно повышается при добавлении карбоновой кислоты с длинной алифатической цепью или *п*-толуолсульфокислоты [142]. Такие вспомогательные органические вещества получили название *носителей*. С их внедрением селективность процессов распределения значительно повысилась [68, 110, 162].

Соли некоторых органических оснований не растворяются в углеводородах или простых эфирах, но хорошо растворимы в хлороформе или в спиртах. Например, гидрохлориды некоторых алкалоидов легко переходят в хлороформ из водных растворов [96]. На этом принципе основывается метод количественного определения противомалярийных препаратов [29] в виде соответствующих солей с метиловым оранжевым, растворяющихся в хлороформе. Содержание этих окрашенных солей в хлороформе можно определить колориметрически. Непрореагировавший метиловый оранжевый остается в водной фазе.

Добавление некоторых солей органических кислот повышает растворимость органических веществ в водной фазе аналогично добавлению неорганических буферов (*эффект высаливания*). Так, например, некоторые органические вещества, плохо растворимые в дистиллированной воде, очень хорошо растворяются в водных растворах натриевых солей бензойной кислоты или ксилолсульфокислоты [100].

4.4. Образование эмульсий

Одним из наиболее существенных препятствий, затрудняющих быструю и эффективную экстракцию, является образование эмульсий. Эмульсия образует устойчивую пленку, препятствующую достижению равновесия, что значительно увеличивает продолжительность всей операции. Чаще всего эмульсии образуются при работе с поверхностноактивными веществами, при встряхивании щелочных водных растворов с хлороформом или в тех случаях, когда экстрагируемый раствор содержит высокодисперсную суспензию твердого вещества. Иногда быстрому расслаиванию фаз препятствует слишком незначительная разница в их удельном весе.

Простейший способ предотвращения образования эмульсии состоит в том, что рабочий сосуд заполняют обеими фазами *до самого горла* и экстрагирование осуществляют длительным встряхиванием на трясучке. Конечно, при таком способе контакт между обеими фазами ограничен и поэтому установление равновесия замедляется. Вращение бутыли в лежачем поло-

жении вокруг собственной оси дает несколько лучший результат. Другой способ предотвращения образования эмульсии состоит в *подборе другого подходящего растворителя*. Иногда добавление даже небольших количеств октилового спирта или бензола предотвращает эмульгирование или разрушает уже образовавшуюся эмульсию.

Существует несколько способов ликвидации уже образовавшейся эмульсии. Рассмотрим сначала простейший случай, когда процесс проводят в делительной воронке.

Если в предварительных опытах было обнаружено, что эмульгирующееся вещество легко переходит в органический растворитель, то целесообразно осторожно *перемешать* экстрагируемый раствор с первыми порциями растворителя. Только после удаления основного количества эмульгирующегося вещества экстрагируемый раствор следует встряхивать более энергично.

Если эмульсия малоустойчива, то часто бывает достаточно несколько раз *повернуть делительную воронку* вокруг оси в одну и в другую сторону. Такой прием помогает также устранить пленку более тяжелой фазы, прилипшую к стенкам делительной воронки и к поверхности более легкой фазы.

Часто полезно вакуумировать делительную воронку, особенно в тех случаях, когда органической фазой является эфир. Как только благодаря снижению давления эфир начинает закипать, вакуумирование прекращают. Такую операцию можно повторить несколько раз.

Если все перечисленные меры не помогают, то следует прибегнуть к *центрифугированию* или *фильтрованию*. Центрифугирование при достаточно высоких оборотах, как правило, вызывает полное расслаивание. Не разрушаются в большинстве случаев лишь высокодисперсные эмульсии твердого вещества с небольшим удельным весом. Очень действенным средством является фильтрование. Иногда для отделения тонкого осадка бывает достаточно плотной фильтровальной бумаги. В других случаях более целесообразно осуществить фильтрование с применением вакуума или избыточного давления через крупнозернистый стеклянный фильтр. Если есть уверенность, что экстрагируемое вещество перейдет в фильтрат, то вещество, вызывающее эмульгирование, можно *адсорбировать* на тонком слое окиси алюминия, диатомита или какого-нибудь другого адсорбента.

Часто удается разрушить эмульсии *изменением* pH, добавлением *смачивающего агента* [91] или *неорганических солей*, конечно, при условии, что это не помешает процессу экстракции. Иногда все же все приведенные способы разрушения эмульсии оказываются недостаточными. В таких случаях остается лишь запастись терпением.

4.5. Определение коэффициента распределения

Коэффициент распределения является решающим фактором, определяющим успех процесса экстракции, поэтому перед экстрагированием необходимо знать его величину. В случае препаративной экстракции часто достаточно убедиться в том, что вещество переходит преимущественно в одну из фаз, или определить приблизительную величину коэффициента распределения предварительным опытом. При аналитической экстракции необходимо определить величину коэффициента распределения с большой точностью (до 1% или меньше).

Приблизительное значение коэффициента распределения определяют *взбалтыванием* точно измеренного количества вещества с двумя

фазами с последующим определением содержания вещества в каждой из фаз после установления равновесия.

Гораздо более точные сведения можно получить с помощью *повторной экстракции*. Образец вещества, растворенный в одной фазе, последовательно экстрагируют несколькими одинаковыми порциями второй фазы, и в этих отдельных экстрактах определяют количественно содержание вещества весовым или каким-либо иным способом. Если содержание вещества в первом экстракте Q_n, а в каждом последующем Q_{n+1}, Q_{n+2} . . . и т. д., то

$$1=\frac{Q_{n+1}}{Q_n}+\frac{Kr}{Kr+1}\,, \tag{2}$$

где

$$r=\frac{V_A}{V_B}\,. \tag{3}$$

V_A представляет собой объем отдельных порций растворителя, V_B — объем экстрагируемого раствора. Проводя вычисления, получим значение для коэффициента распределения. Следующие значения получим последовательной подстановкой весов следующих фракций. Если два следующие друг за другом определения совпадают, т. е. если

$$1-\frac{Q_{n+2}}{Q_{n+1}}=1-\frac{Q_{n+1}}{Q_n}=\frac{Kr}{Kr+1}\,, \tag{4}$$

то найденная величина K является истинным коэффициентом распределения индивидуального вещества в данной системе фаз или средней геометрической величиной коэффициентов распределения K_1, K_2, K_3 . . . отдельных компонентов смеси.

Если результаты измерений противоречат равенству (4), то это означает, что условия равновесия отклоняются от закона Нернста вследствие слишком высокой концентрации вещества, ассоциации, диссоциации и т. п. или что образец представляет собой смесь веществ с сильно различающимися коэффициентами распределения.

Часто различия между отдельными фракциями бывают слишком велики. Если $\frac{Q_{n+1}}{q_n}$ больше 0,7, то необходимо увеличить объем растворителя по отношению к объему экстрагируемого вещества (увеличить r), чтобы получить для коэффициента распределения более точные значения. Если, наоборот, эта дробь меньше 0,1, то ошибка эксперимента будет большой. В этом случае нужно вообще выбрать другую систему фаз.

Описанный способ определения коэффициента распределения достаточно точен для нахождения оптимальных условий распределения. Конечно, исходя из этого способа, нельзя получить сведения о простоте или сложности состава (см. среднее геометрическое) данного образца. Точное значение коэффициента распределения или значения коэффициентов распределения отдельных компонентов смеси после описанных предварительных определений можно найти только посредством аналитического противоточного распределения. Об этом третьем и наиболее точном способе определения коэффициента распределения нельзя говорить без знания общих методов противоточного распределения, поэтому этот способ будет описан в соответствующей главе.

В работе Калландера [34, 35] приведены таблицы с коэффициентами распределения около 200 органических веществ. Наиболее важные из них представлены в *табл. 32*.

Таблица 32

Коэффициенты распределения органических веществ в системах изобутанол — вода и эфир — вода [35]

Формула	Соединение	Температура, °C	Концентрация в воде до встряхивания, моли	K	
				изобутанол	эфир
CH_3I	Иодистый метил	20	20,8	35	84
CH_4O	Метанол	20	2600	0,6	0,14
CH_2O_2	Муравьиная кислота	20	54,6	0,85	0,42
CH_5N	Метиламин	20	670	0,62	0,023
CH_3ON	Формамид	19	1738	0,22	0,001
CH_4ON_2	Мочевина	19	3090	0,13	$4 \cdot 10^{-4}$
C_2H_5I	Иодистый этил	20	6,17	74	280
C_2H_4O	Ацетальдегид	19	818	1,8	0,41
C_2H_6O	Этанол	20	2000	1,0	0,26
$C_2H_4O_2$	Уксусная кислота	19	30,3	1,2	0,52
$C_2H_3ClO_2$	Хлоруксусная кислота	20	50,8	2,5	2,9
$C_2HCl_3O_2$	Трихлоруксусная кислота	18	22	2,5	4,2
$C_2H_3BrO_2$	Бромуксусная кислота	20	81,3	3,7	4,4
$C_2H_3IO_2$	Иодуксусная кислота	21	150	5,9	7,2
$C_2H_4O_3$	Гликолевая кислота	21	78,3	0,35	0,028
$C_2H_2O_4$	Щавелевая кислота	23	71,4	0,39	0,12
C_2H_7N	Этиламин	18	44,0	1,2	0,06
C_2H_7N	Диметиламин	21	47,9	1,2	0,06
C_2H_7ON	Этаноламин	20	165	0,24	0,001
$C_2H_5O_2N$	Ацетамид	19	1750	0,33	0,003
$C_2H_8N_2$	Этилендиамин	22	85,6	0,23	$3 \cdot 10^{-4}$
C_3H_6O	Пропионовый альдегид	18	290	6,7	2,0
$C_3H_4O_2$	Акриловая кислота	19	12,2	3,9	2,3
$C_3H_6O_2$	Метилацетат	20	239	2,6	2,7
$C_3H_6O_2$	Пропионовая кислота	20	23,9	3,3	1,8
$C_3H_5ClO_2$	α-Хлорпропионовая кислота	19	114	7,6	11
$C_3H_4Br_2$	α-Бромпропионовая кислота	10	77,7	10	15
$C_3H_5O_3$	Молочная кислота	21	60,3	0,66	0,09
$C_3H_6O_3$	Гидракриловая кислота	20	57,3	0,74	0,084
$C_3H_8O_3$	Глицерин	19	2170	0,1	$6 \cdot 10^{-4}$
$C_3H_4O_4$	Малоновая кислота	21	60,6	0,69	0,1
$C_3H_6O_4$	Глицериновая кислота	20	87,0	0,18	0,01
C_3H_9N	Пропиламин	19	84,6	3,7	0,29
C_3H_9N	Триметиламин	21	25,5	3,1	0,46
C_3H_7ON	Пропионамид	19	1020	0,69	0,013
$C_3H_7O_2N$	Аланин	19	2080	0,007	0^{-6}
$C_3H_{10}N_2$	1, 2-Пропилендиамин	20	590	0,34	0,001
$C_3H_{10}N_2$	Триметилендиамин	22	76,1	0,36	$7 \cdot 10^{-4}$
$C_4H_8O_0$	Масляный альдегид	20	113	16	
$C_4H_8O_2$	Этилацетат	20	156	7,2	8,5
$C_4H_8O_2$	Масляная кислота	—	10,3	9,4	6,5
$C_4H_7BrO_2$	α-Броммасляная кислота	19	30,3	25	45
$C_4H_6O_3$	α-Оксиизомасляная кислота	20	46	1,2	0,26

Формула	Соединение	Температура, °С	Концентрация в воде до встряхивания, *моли*	*K*	
				изобутанол	эфир
$C_4H_4O_4$	Фумаровая кислота	20	18,4	4,6	1,5
$C_4H_4O_4$	Малеиновая кислота	19	54,7	0,88	0,15
$C_4H_6O_4$	Янтарная кислота	23	50,8	0,96	0,15
$C_4H_5BrO_4$	Бромянтарная кислота	20	39,2	4,4	2,9
$C_4H_{10}O_4$	Эритрит	20	2300	0,037	10^{-4}
$C_4H_6O_5$	Яблочная кислота	22	75,4	0,35	0,015
$C_4H_6O_6$	Винная кислота	21	79,7	0,15	0,0034
$C_4H_{11}N$	*н*-Бутиламин	19	72,8	9,2	1,1
$C_4H_{11}N$	Диэтиламин	21	19,1	4,4	0,53
C_4H_9ON	*н*-Бутирамид	18	690	1,5	0,058
$C_4H_9O_2N$	α-Аминомасляная кислота	20	1286	0,016	$2\cdot10^{-6}$
$C_4H_{11}O_2N$	Диэтаноламин	18	173	0,19	$5\cdot10^{-4}$
$C_4H_7O_4N$	Аспарагиновая кислота	20	36,6	0,01	
$C_4H_{10}N_2$	Пиперазин	18	77,8	0,24	$5\cdot10^{-4}$
$C_4H_{12}N_2$	Тетраметилендиамин	22	62,8	0,69	0,0013
$C_5H_{10}O_2$	Изовалериановая кислота	20	4,6	21	20
$C_5H_6O_4$	Итаконовая кислота	22	34,4	1,8	0,35
$C_5H_8O_4$	Глутаровая кислота	19	34,4	2,0	0,27
$C_5H_{10}O_5$	Арабиноза	20	2000	0,019	$4\cdot10^{-5}$
C_5H_5N	Пиридин	19	22,5	7,3	1,2
$C_5H_{11}N$	Пиперидин	19	19	4,6	0,57
$C_5H_6N_2$	2-Аминопиридин	—	93,2	4,5	0,77
$C_6H_{12}O_2$	Капроновая кислота	19	11,9	75	93
$C_6H_6O_2S$	Бензолсульфокислота	19	73,0	0,4	0,0013
$C_6H_{10}O_4$	Адипиновая кислота	22	22,9	3,5	0,54
$C_6H_{12}O_5$	Рамноза	20	1000	0,057	$2\cdot10^{-4}$
$C_6H_6O_6$	Аконитовая кислота	20	15,6	2,2	0,5
$C_6H_{12}O_6$	Глюкоза	18	1911	0,011	$4\cdot10^{-6}$
$C_6H_{12}O_6$	Фруктоза	19	1960	0,017	
$C_6H_8O_7$	Лимонная кислота	21	79,6	0,28	0,0086
$C_6H_{15}N$	Гексиламин	19	8,2	83	16
$C_6H_5O_3N$	*о*-Нитрофенол	18		40	150
	м-Нитрофенол	18		62	160
	п-Нитрофенол	18		58	110
$C_6H_{15}O_3N$	Триэтаноламин	23	167	0,26	0,001
$C_6H_{12}N_4$	Гексаметилентетрамин	18	252	0,067	$2\cdot10^{-4}$
$C_7H_6O_2$	Бензойная кислота	21	19,4	49	78
$C_7H_6O_3$	*о*-Оксибензойная кислота	22	1,6	61	236
	м-Оксибензойная кислота	20	13,1	25	21
	п-Оксибензойная кислота	20	11,6	27	26
$C_7H_{12}O_4$	Пимелиновая кислота	20	40,7	7,3	1,5
C_7H_9N	Бензиламин	21	9,7	9,5	1,9
$C_7H_9O_2N$	*о*-Аминобензойная кислота	20	23,7	15	27
	м-Аминобензойная кислота	20	33,0	2,9	1,5
	п-Аминобензойная кислота	20	17,9	7,7	7,6

Продолжение табл. 32

Формула	Соединение	Температура, °С	Концентрация в воде до встряхивания, *моли*	*K*	
				изобутанол	эфир
$C_8H_8O_2$	Фенилуксусная кислота	18	3,7	27	37
$C_8H_8O_3$	Миндальная кислота	20	15,9	5,3	3,2
$C_8H_6O_4$	Фталевая кислота	23	15,5	5,5	1,6
$C_8H_{17}N$	Кониин	18	1,75	51	
$C_8H_{19}N$	Октиламин	19	2,5	176	
$C_8H_{21}ON$	Гидроокись тетраэтиламмония	19	139	0,015	$2\cdot10^{-4}$
$C_9H_{16}O_4$	Азелаиновая кислота	20	4,35	43	16
$C_{10}H_2O_3S$	α-Нафталинсульфоновая кислота	23	42,6	1,4	0,005
$C_{10}H_{15}ON$	Эфедрин	18	1,96	15	2,0
$C_{11}H_{12}ON_2$	Антипирин	20	127	3,2	0,073
$C_{12}H_{16}O_7$	Арбутин	22	201	0,28	$7\cdot10^{-4}$
$C_{12}H_{23}O_{11}$	Сахароза	18	1300	0,0056	10^{-6}
$C_{13}H_{20}O_2N_2$	Новокаин	19	1,69	63	64
$C_{15}H_{26}N_2$	Спартеин		1,2	110	65
$C_{15}H_{16}N_4$	Нейтральный красный (основание)	20	0,23	110	5,0
$C_{17}H_{23}O_2N$	Атропин	17	0,69	67	4,1
$C_{17}H_{19}O_3N$	Морфин	19	2,1	7,4	0,21
$C_{17}H_{21}O_4N$	Кокаин	20	0,40	107	138
$C_{18}H_{21}O_3N$	Кодеин	19	2,0	16	0,80
$C_{20}H_{19}O_5N$	Берберин	18	10	0,071	10^{-3}—10^{-4}

5. ЭКСТРАГИРОВАНИЕ

Способ экстрагирования выбирают в зависимости от величины коэффициента распределения вещества между двумя данными фазами. Если коэффициент распределения гораздо больше единицы, т. е. если вещество самопроизвольно переходит из первоначального раствора в растворитель, то часто простым встряхиванием обеих фаз удается сразу перевести практически все вещество в растворитель. Если коэффициент распределения меньше и составляет, например, единицу, то необходимо применить повторное экстрагирование по фракциям для того, чтобы выделить из раствора основную часть вещества. Наконец, если коэффициент распределения имеет еще более низкое значение, то следует прибегнуть к многократному экстрагированию или перфорации.

Рассмотрим сначала математическую основу этих операций. После установления равновесия из общего первоначального количества вещества в растворитель перейдет часть A, определяемая следующим выражением:

$$A = \frac{KV_A}{KV_A + V_B} = \frac{Kr}{Kr + 1} \, . \qquad (5)$$

Так же как и в уравнении (3), r представляет собой отношение объема растворителя V_A к объему первоначального раствора V_B. В первоначальном растворе останется часть B, определяемая выражением

$$B = 1 - \frac{KV_A}{KV_A + V_B} = \frac{1}{Kr+1}\,. \tag{6}$$

Из этих уравнений видно, что при данном коэффициенте распределения эффективность экстрагирования повышается с увеличением объема растворителя.

Если экстрагировать раствор последовательно несколькими порциями свежего растворителя, то после n экстракций экстракт будет содержать A_n часть первоначального количества вещества, определяемую уравнением:

$$A_n = \left(\frac{1}{Kr+1}\right)^n Kr, \tag{7}$$

а в растворе останется остаток

$$B_n = \left(\frac{1}{Kr+1}\right)^n. \tag{8}$$

Теперь рассмотрим на практическом примере отдельные методы экстрагирования и их эффективность. Предположим, что коэффициент распределения данного вещества в системе эфир — вода равен 1,0 и что 1 *г* этого

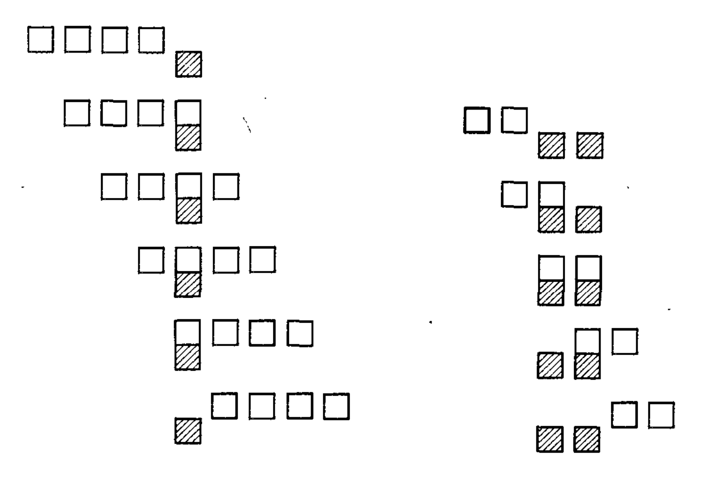


Рис. 359. Схема многократного экстрагирования.

Рис. 360. Схема фракционного экстрагирования.

вещества растворен в 100 *мл* нижней фазы (воды). Прильем к раствору 100 *мл* эфира и, встряхивая фазы, обеспечим достижение равновесного состояния. Тогда, согласно уравнениям (5) и (6), в эфир перейдет 0,5 *г* и в воде останется 0,5 *г* вещества.

Осуществим теперь ту же экстракцию *многократным экстрагированием* (см. схему на рис. 359).

К 100 *мл* водного раствора, содержащему 1 *г* вещества, добавим 25 *мл* эфира, взболтаем, сольем эфирный слой, снова добавим 25 *мл* чистого эфира, снова взболтаем и т. д. Проделаем эти операции четыре раза и объединим экстракты. В 100 *мл* проэкстрагированной водной фазы, согласно урав-

нению (8), останется

$$B_4=\left(\frac{1}{1\cdot 0,25+1}\right)^4=0,41\ г.$$

При подстановке соответствующего значения n в уравнение (7) получим содержание вещества в 100 *мл* объединенного эфирного экстракта, равное 0,59 *г*.

Следующий способ осуществления экстракции носит название *фракционного экстрагирования* [80, 150] и схематически изображен на рис. 360.

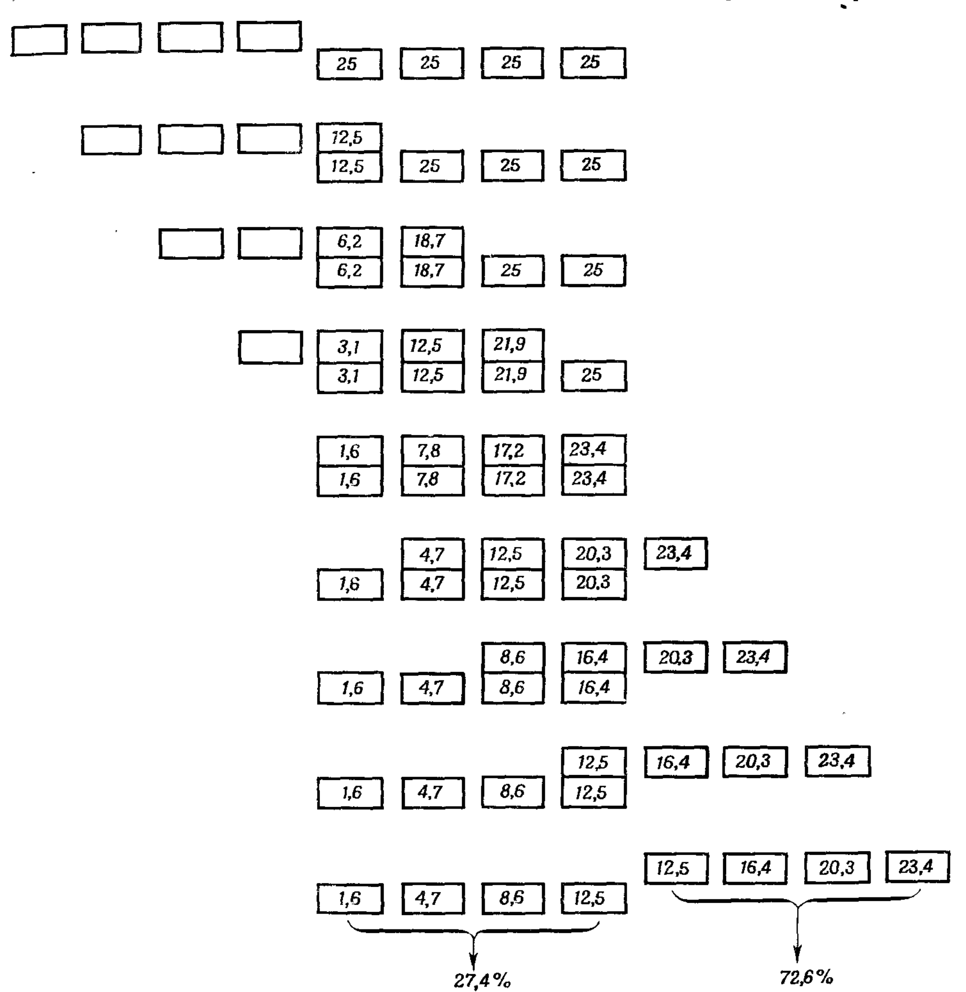


Рис. 361. Баланс эффективности фракционного экстрагирования с применением четырех делительных воронок.

Разделим исходный раствор на две порции A_1 и A_2 по 50 *мл* каждая. Первую порцию A_1 проэкстрагируем 50 *мл* эфира (B_1). Эфирный экстракт B_1 прильем ко второй порции раствора (A_2), а к остатку A_1 добавим 50 *мл* чистого эфира (B_2) и взболтаем. Отделим оба эфирных экстракта B_1 и B_2 от водной фазы и экстракт B_2 прильем к водной фазе A_2. После встряхивания и отделения фаз водные фазы A_1 и A_2 будут содержать всего

375 *мг* вещества, в то время как эфирные экстракты, вместе взятые, содержат 625 *мг* вещества.

Конечно, исходный раствор можно разделить более чем на две порции. На схеме, приведенной на рис. 361, фракционное экстрагирование осуществлено с четырьмя порциями исходного раствора (A_1 — A_4) по 0,5 *мл* каждая. Как видно из рисунка, в этом случае после окончания операции в водной фазе остается всего 273,4 *мг*, тогда как в эфир переходит 726,6 *мг* вещества.

Сравним эффективность отдельных способов экстракции. Простое экстрагирование в одной делительной воронке равным объемом растворителя дало выход 50%. Последовательное экстрагирование четырьмя одинаковыми порциями при использовании того же количества растворителя дает 59% вещества. Выход вещества при фракционном экстрагировании в двух делительных воронках составил 62,5%, а в четырех воронках — 72,6%. При этом конечный объем каждой фазы во всех случаях был равен 100 *мл*, т. е. $r = 1{,}0$.

Повысить эффективность экстракции можно двумя путями. Нужно либо подыскать другой растворитель, в котором вещество будет лучше растворяться (повысить K), либо увеличить объем растворителя по отношению к объему раствора (увеличить r).

В качестве примера можно привести значения выходов, получаемых при обработке описанными способами 100 *мл* того же раствора при помощи 400 *мл* эфира. В случае простого экстрагирования в эфир перейдет 80% вещества; при последовательном экстрагировании четырьмя порциями эфира по 100 *мл* выход составляет 93,8%, а при фракционном экстрагировании четырех частей раствора (4×25 *мл*) четырьмя порциями эфира (4×100 *мл*) выход достигает 98,5%.

Из приведенных примеров видно, что ни один из способов экстракции нельзя считать строго количественным. Конечно, при соответствующем подборе коэффициента распределения и относительных объемов фаз можно добиться таких условий, при которых в экстракт перейдет почти 100% исходного вещества, а остатком во второй фазе можно пренебречь.

5.1. Аппаратура

Для осуществления различных способов экстрагирования пригодна обычная *делительная воронка*. Как правило, применяют три типа делительных воронок: шарообразные, конические и цилиндрические (см., например, рис. 12, *е* и *ж* в гл. I). Наибольшее распространение получил конический тип, обеспечивающий хорошую видимость границы раздела фаз. Для аналитических целей иногда используют калиброванные цилиндрические делительные воронки.

Во время работы делительную воронку фиксируют в *железном или фарфоровом кольце*, укрепленном на штативе. Менее удобно закреплять делительную воронку винтовым держателем. Для делительных воронок небольших размеров зарекомендовал себя *держатель*, изображенный на рис. 362.

Воронка закрывается стеклянной пришлифованной *пробкой*. При работе с большим числом делительных воронок, например при фракционном экстрагировании или при противоточном распределении, полезно пронумеровать воронки и соответствующие им пробки или привязать пробки к горлышкам делительных воронок, так как шлифы пробок и кранов иногда не являются стандартными, а поиски нужной пробки требуют времени.

Заменять стеклянные пробки каучуковыми или корковыми можно лишь в исключительных случаях, когда осуществляют выделение веществ без особых требований к чистоте продукта. В этом случае рекомендуется часть пробки, соприкасающуюся с растворителем, обертывать станиолевой фольгой. *Кран* делительной воронки нужно предварительно проверить на герметичность водой или эфиром и в случае надобности притереть. Вазелин улучшает герметичность только тех кранов, которые хорошо держат сами по себе. При больших неплотностях смазывание не помогает, так как рано или поздно вазелин вымывается растворителем. При аналитической работе вообще избегают уплотнительных смазок. Если кран не фиксирован в воронке, то при работе или во время мытья он может выпасть и разбиться. Поэтому кран обычно привязывают к воронке или, лучше, притягивать его к корпусу при помощи резинового кольца, которое в процессе работы давит на кран и обеспечивает герметичность.

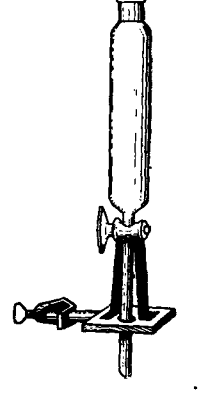


Рис. 362. Держатель для небольших делительных воронок.

Для большинства работ применяют делительные воронки с возможно *более короткими сливными трубками*. Применение длинной трубки увеличивает потери; кроме того, ее труднее очищать.

При выборе величины делительной воронки необходимо помнить, что она должна заполниться обеими фазами не больше, чем на $^2/_3$ общего объема, чтобы обеспечить наиболее интенсивное перемешивание.

При осуществлении экстракции следует руководствоваться следующими правилами:

1. Перед экстрагированием целесообразно убедиться, не имеет ли данная система тенденции к образованию эмульсии (см. стр. 394).

2. Закрыв делительную воронку пробкой, правой рукой берутся за горлышко с пробкой, а левой — за кран так, чтобы суженная часть конуса помещалась в ладони, а пальцами можно было свободно поворачивать кран. Если держать в ладони сам корпус делительной воронки, то тепло руки повысит упругость паров растворителя, а тем самым и давление в воронке, в результате чего пробка и кран могут выскочить.

3. Делительную воронку поворачивают сливной трубкой кверху и осторожно приоткрывают кран. После сброса избыточного давления дают возможность жидкости, которая увлекается струей паров в сливную трубку, стечь обратно в воронку. Закрыв кран, воронку несколько раз встряхивают и снова открывают кран. Интенсивное встряхивание и выравнивание давления в делительной воронке с атмосферным повторяют несколько раз для обеспечения достижения равновесия фаз.

4. Укрепив делительную воронку на штативе, следует дождаться разделения фаз, после чего открывают пробку.

5. Нижнюю фазу сливают через сливную трубку, верхнюю — через горлышко воронки. Если нижнюю фазу необходимо оставить в воронке, то верхнюю фазу можно отсосать при помощи сифона, пипетки или шприца. Перед выпуском нижней фазы всегда нужно вынуть пробку.

6. При экстрагировании органической кислоты из эфирного раствора раствором щелочи часто выпадает плохо растворимая соль органической кислоты, затрудняющая отделение обеих фаз. В этих случаях первое экстрагирование проводят сильно разбавленной щелочью, а последующие — более концентрированной.

7. При экстрагировании вещества эфиром из кислой среды объединенные эфирные экстракты дополнительно встряхивают с водой для удаления примеси неорганической кислоты. Серная и соляная кислоты не вымываются из эфира простой водой. Для этой цели нужно пользоваться разбавленным раствором бикарбоната. Конечно, в тех случаях, когда в него переходит из эфира и выделяемое вещество, применение бикарбоната недопустимо. При экстрагировании данного вещества из эфирного раствора водным щелочным раствором объединенные водные экстракты дополнительно промывают чистым эфиром. Следует обратить внимание на повышенную растворимость эфира в кислых водных растворах.

Часто приходится сталкиваться с проблемой *экстрагирования небольшого количества* (0,5—5 *мл*) вещества. В этом случае применяют либо специальные делительные воронки, как, например, делительные воронки Альбера [8] (рис. 363) или Берша (рис. 364), либо экстрагирование осуществляют в маленькой пробирке с пришлифованной пробкой, а слои отделяют друг от друга при помощи *медицинского шприца* или стеклянного *баллончика* (см. стр. 694). Если необходимо выделить из пробирки чистую нижнюю фазу без примеси верхней, поступают следующим образом [2].

В пробирку погружают длинную стальную иглу медицинского шприца. Осторожно надавливая на поршень шприца, выдавливают жидкость до момента выделения из кончика иглы пузырька воздуха. Затем отсоединяют шприц и внутрь иглы вводят другую иглу, более длинную и тонкую, доходящую до самого дна пробирки. Через эту иглу присоединенным шприцем удается количественно отсосать нижнюю фазу.

Рис. 363. Делительная воронка Альбера для экстрагирования небольших количеств.

1 — делительная воронка с калиброванным цилиндром *2*, сужением *3* и сливной трубкой *4*. Полый кран *5* снабжен капилляром *6* и пробиркой *7* объемом 70—150 *мкл*; уплотняющая вазелиновая смазка наносится на края в местах, обозначенных цифрами *8*. Микроколичества жидкости с большим удельным весом экстрагируют многократным взбалтыванием с более легкой жидкостью. После расслаивания нижнюю фазу собирают в пробирку *7*. Микроколичества твердого вещества экстрагируют тем же способом. После экстрагирования кран вынимают, закрепляют в держателе и продукт из пробирки *7* извлекают, например, микропипеткой; *9* — кран в проволочном держателе *10*.

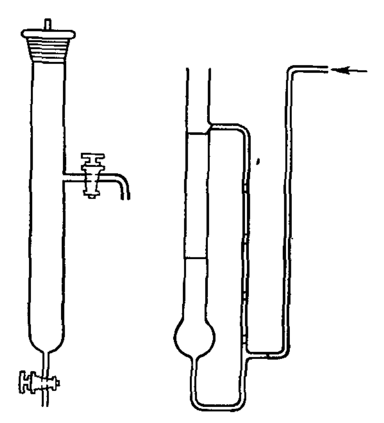


Рис. 364. Делительная воронка Берша.

Рис. 365. Экстрагирование легко эмульгирующихся жидкостей (стрелкой указано направление подачи сжатого воздуха).

Микроколичества можно экстрагировать с применением центрифугирования [106]. Раствор и экстрагент помещают в массивный капилляр и осторожно запаивают. Капилляр закладывают в пробирку таким образом, чтобы более тяжелый слой находился ближе к центру. В капилляре под действием центробежной силы жидкость с более высоким удельным весом продавливается через более легкую фазу. После остановки центрифуги капилляр можно перевернуть на 180° и повторить процесс экстрагирования еще несколько раз.

При работе с веществами, легко образующими *эмульсию*, можно воспользоваться специальными устройствами. Очень простой вариант такого устройства предлагают Велер [148] и некоторые другие авторы [87, 101] (рис. 365). Циркулирование нижней фазы осуществляется через боковую трубку, в которую подают слабую струю сжатого воздуха. Струя воздуха увлекает вверх частицы жидкости. Этот аппарат оказался очень удобен для обработки биологических материалов.

5.2. Примеры использования различных методов экстракции

Простое экстрагирование настолько широко используется в лабораторной практике, что нет надобности говорить о нем более подробно.

Последовательное и фракционное экстрагирования, занимающие среднее положение между простым экстрагированием и противоточным распределением, предпочтительны в тех случаях, когда хотят с небольшими затратами времени и труда добиться более эффективного разделения. Использование этого метода для количественного анализа возможно только, если известен качественный состав смеси. Так, например, в свое время был разработан метод определения низших жирных кислот в смеси, основанный на принципе последовательного экстрагирования и титровании отдельных фракций [145, 155]. В настоящее время, когда имеются гораздо более точные и быстрые методы, основанные на распределительной, газовой и ионообменной хроматографии, эта методика уже устарела.

Сейчас последовательное экстрагирование в органической химии применяют в основном в тех случаях, когда необходимо удалить из смеси какие-нибудь загрязнения или выделить то или иное вещество из разбавленного раствора. Последовательное экстрагирование пригодно также для разделения ряда неорганических веществ [102, 153].

Интересным примером может служить методика, примененная 30 лет назад Ореховым [111] при выделении алкалоидов из *Anabasis aphylla*. Смесь осиоваиий была превращена в гидрохлориды и затем иебольшими порциями к смеси добавляли раствор щелочи. После добавления каждой порции щелочи смесь экстрагировали эфиром. Эфирные вытяжки обрабатывали раздельно. Эту методику, которая по своему принципу очень напоминает современное противоточное распределение, Орехов назвал *фракционной алкализацией*.

Техническое значение имеет экстрагирование жирных кислот из водных растворов производными фурана [69] или экстрагирование неорганических кислот из гидролизатов белков третичными аминами, например диоктилметиламином [134].

Как правило, последовательное экстрагирование целесообразно использовать лишь в препаративных целях. При аналитической работе в настоящее время этот метод не находит применения. Метод фракционного экстрагирования исторически сложился как промежуточное звено между обычной экстракцией и гораздо более совершенным современным методом — противоточным распределением.

6. ПЕРФОРАЦИЯ

6.1. Принцип и применение

При *перфорации* одна из фаз, обычно органический растворитель, постоянно циркулирует: проходит через вторую фазу, накапливается в отдельной колбе, выпаривается из нее и после конденсации в холодильнике снова проходит через вторую фазу. Таким образом, экстрагируемое вещество

постепенно собирается в кубовом остатке. Простейшие варианты экстрактора, работающего по такому принципу, представлены на рис. 366 (для растворителей легче воды [90]) и на рис. 367 (для растворителей тяжелее воды [6]).

Вещества с высоким коэффициентом распределения извлекаются при этом количественно за короткое время. При небольших коэффициентах

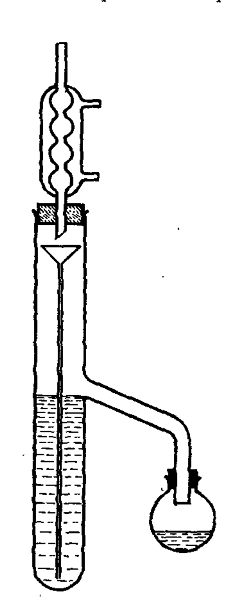


Рис. 366. Перфоратор для экстрагирования жидкостей с низким удельным весом.

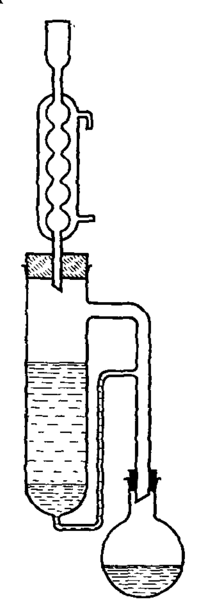


Рис. 367. Перфоратор для экстрагирования жидкостей с высоким удельным весом.

распределения продолжительность экстракции соответственно увеличивается. Необходимо подчеркнуть, что вещества, растворимые в воде значительно лучше, чем в органическом растворителе, не извлекаются количественно даже при длительной экстракции.

Преимущество перфораторов заключается в непрерывности их действия. При соблюдении правил техники безопасности (см. раздел, посвященный экстрактору Сокслета) эти аппараты могут работать без присмотра в течение нескольких дней.

Неудобство метода заключается в том, что при длительном экстрагировании в колбе с органической фазой постепенно накапливается водный раствор, так как органический растворитель, стекающий после экстрагирования в перегонную колбу, насыщен водой, в то время как из колбы отгоняется практически чистый растворитель. Этому явлению способствует попадание тонкой эмульсии из объема, где происходит разделение фаз, в перегонную колбу. Оно может очень отрицательно сказаться, например, в том случае, если экстрагируемый раствор подкислен серной кислотой. Кислота собирается в перегонной колбе и при повышенной температуре может полностью разрушить экстрагируемый продукт. В таких случаях необходимо время от времени либо сливать экстракт из перегонной колбы и заменять его чистым растворителем, либо обеспечить нейтрализацию кислоты в перегонной колбе.

6.2. Аппаратура

На рис. 366 и 367 видно, какую сливную систему нужно выбирать для растворителей, более легких или более тяжелых, чем вода. Диспергирование растворителя во второй фазе может быть достигнуто разными способами. Наиболее примитивно оно осуществляется при помощи *суженной стеклянной трубочки*, доходящей до дна. Гораздо эффективнее пропускать

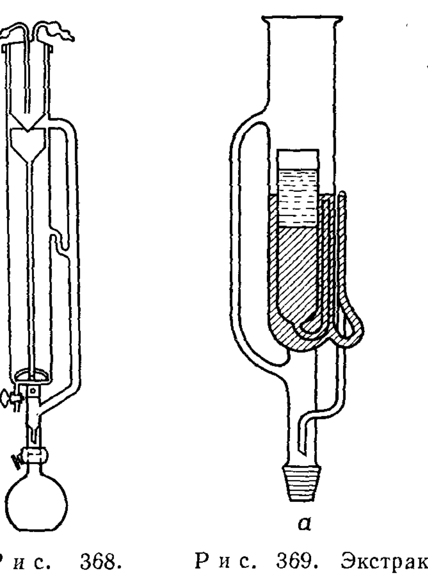


Рис. 368. Перфоратор Праусница.

Рис. 369. Экстрактор Сокслета, работающий по принципу перфоратора.
а — средняя часть обычного экстрактора со вставкой для экстрагирования легкой фазы; *б* — вставка для экстрагирования тяжелой фазы.

растворитель через *пластинку из пористого стекла*, укрепленную на нижнем конце трубки. При этом растворитель образует эмульсию мелких капель. Для достижения более совершенного контакта обеих жидкостей в экстрактор помещают также *стеклянные спирали* [56]. Наиболее эффективное перемешивание достигается при помощи *мешалки* [104, 158].

Два типа экстракторов, описанные выше, можно собрать в каждой лаборатории. Их можно усовершенствовать, применив пластинки из пористого стекла (см., например, *экстрактор Праусница*) [119] (рис. 368).

Простейший жидкостной экстрактор можно собрать на основе *аппарата Сокслета*. Если растворитель легче воды, то в сифон помещают каплю ртути, а в среднюю часть экстрактора — воронку. Такое устройство по принципу действия аналогично прибору, изображенному на рис. 366. Когда растворитель тяжелее воды, в среднюю часть аппарата Сокслета вставляют вспомогательную воронку (см. рис. 369).

Длительный контакт обеих фаз в *перфораторе Фридрихса* [56] достигается за счет спиральной конструкции средней части, а в *перфораторах Вейнмана и Райта* [152] — за счет зигзагообразного движения растворителя (рис. 370). Перфораторы Веймана и Райта пригодны для экстрагирования небольших объемов. Конструкции аппаратов, приведенные на

рис. 366 и 367, при соответствующем выборе размеров пригодны и для работы с небольшими количествами. Очень широкое применение находит экстракционная насадка, изображенная на рис. 371.

Продолжительное нагревание колбы с экстрактом до температуры кипения растворителя иногда недопустимо. Примером может служить экстрагирование аминокислот из гидролизата белков по методу Дакина, которое осуществлялось в перфораторе с применением бутанола. Большая часть аминокислот, накапливающихся в экстракте, при повышенной температуре переходит в дикетопиперазины. Эта проблема удачно решена

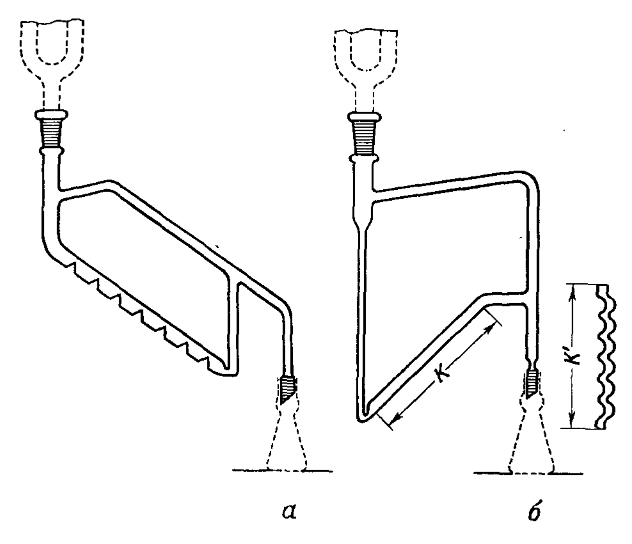


Рис. 370. Микроэкстрактор Веймана и Райта.

Экстрагируемую жидкость помещают в нижнюю наклонную трубку. *а* — для экстрагирования легкой жидкости более тяжелым растворителем; *б* — для экстрагирования тяжелой жидкости более легким растворителем. *К* — рабочий объем экстрактора; *К'* — рабочий объем экстрактора крупным планом.

в экстракторе Вулли [159], изображенном на рис. 372. Аппарат работает под вакуумом, поэтому рабочая температура не превышает 50°. Верхний слой экстрактора обогревается нагревательной рубашкой, через которую пропускают горячую воду или пар. Капилляр вводят только в обогреваемую область. В нижней, холодной части перегонной колбы накапливаются извлеченные аминокислоты в кристаллической форме.

Часто из-за образования устойчивой эмульсии, препятствующей расслаиванию жидкостей, использование обычного перфоратора не представляется возможным. Пирл [114] разработал специальную конструкцию со вспомогательным резервуаром-отстойником, в котором жидкость пребывает в течение длительного времени, достаточного для расслаивания (рис. 373).

Существует ряд аппаратов, созданных с учетом специальных условий экстрагирования. Сконструированы перфораторы, в которых капельки экстрагируемой жидкости тонкой струйкой проходят через столбик растворителя. В некоторых перфораторах циркуляция растворителя осуществляется не посредством перегонки и последующей конденсации, а по другому принципу. Например, органические кислоты из кислого водного раствора извлекают органическим растворителем, который затем промы-

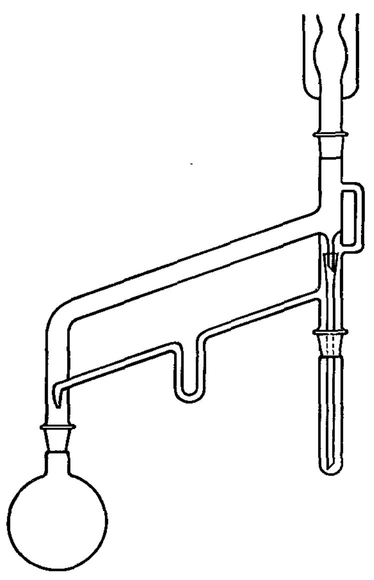


Рис. 371. Простая лабораторная насадка для экстрагирования.

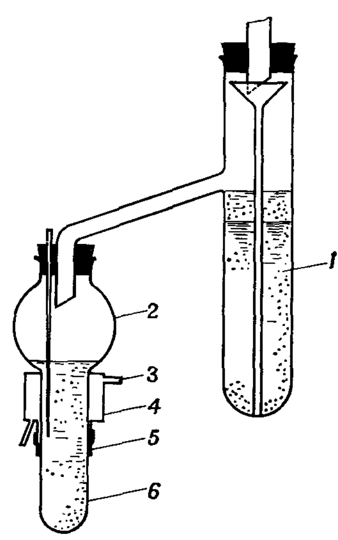


Рис. 372. Экстрактор Вулли.

1 — раствор экстрагируемого вещества; *2* — верхняя расширенная часть перегонной пробирки; *3* — подвод пара или горячей воды; *4* — медная двустенная рубашка; *5* — каучуковый шланг; *6* — нижняя холодильная часть пробирки, где собирается растворенный экстракт.

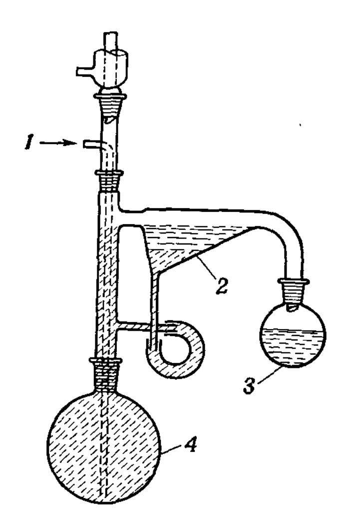


Рис. 373. Экстрагирование эмульсии.

1 — подача сжатого воздуха; *2* — отделенный экстракт; *3* — перегонная колба с растворителем; *4* — колба с эмульсией.

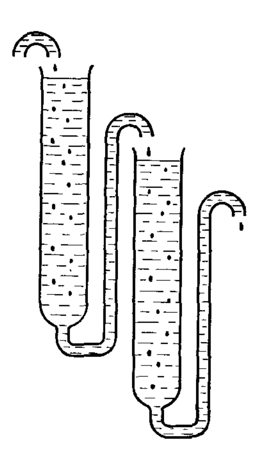


Рис. 374. Каскадный перфоратор.

вается щелочью для удаления экстрагированного вещества. Циркуляция растворителя при этом осуществляется при помощи воздушного инжектора [82].

Показанный на рис. 374 *многоступенчатый аппарат*, пригодный для разделения органических веществ, занимает промежуточное положение между перфоратором и аппаратом для противоточного распределения. Его действие подчиняется определенным закономерностям, которые можно выразить уравнениями [86].

Метод перфорации используют в основном для препаративных целей. Для решения аналитических задач в случае высокого коэффициента распределения экстрагируемого вещества более пригоден метод последовательного экстрагирования. При невысоких значениях коэффициента распределения перфорация никогда не бывает количественной.

Подробное описание различных типов перфораторов приведено в работах Верли [6] и Торпа [5]. Следует подчеркнуть, что перфораторы с пластинкой из пористого стекла, при помощи которой одна фаза тонко распределяется в другой, гораздо более эффективны, чем аппараты с подводящей трубкой.

7. ПРОТИВОТОЧНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ

7.1. Введение

Основная ценность метода противоточного распределения состоит в том, что он в отличие от других методов экстракции позволяет разделять и идентифицировать вещества с очень близкими коэффициентами распределения. Поэтому противоточное распределение является не только эффективным методом препаративного выделения веществ, но и очень чувствительным аналитическим методом и методом идентификации веществ. За короткое время противоточное распределение, имея точную математическую основу, стало таким же ценным вспомогательным методом, как и фракционная перегонка, с которой имеет много общих черт. Во многих случаях теоретические основы противоточного распределения разработаны более глубоко и точно, чем основы фракционной перегонки.

Основным условием для теоретической обработки процесса противоточного распределения является постоянство величины коэффициента распределения в течение всего процесса. Другое не менее важное условие заключается в том, чтобы наличие одного разделяемого вещества в растворе не влияло на поведение другого.

В разделе «Определение коэффициента распределения» были указаны причины отклонений от закона Нернста. На практике выбирают такое разбавление разделяемых веществ, чтобы изменением значений коэффициентов распределения можно было пренебречь. Если разделяемые вещества диссоциированы, постоянство pH среды обеспечивают соответствующими буферами.

В последующих разделах будут рассмотрены области применения и значение противоточного распределения, далее будет изложена теоретическая основа метода, описано его практическое осуществление в лаборатории и приведены конкретные примеры его применения. Для более подробного изучения противоточного распределения можно рекомендовать классические работы основателя этого метода Крейга [37—46] и Голумбека [58—64].

7.2. Область применения противоточного распределения

Метод противоточного распределения служит как для определения индивидуальности и идентификации химического вещества, так и для разделения сложных смесей вещества.

Противоточное распределение является одним из самых чувствительных методов органической химии для доказательства индивидуальности химического соединения, позволяющим обнаружить ничтожные количества примесей. В этом отношении противоточное распределение не уступает инфракрасной спектроскопии и хроматографическим методам; часто эти методы удачно дополняют друг друга.

Доказательство идентичности выделенного из природного источника вещества и модельного синтетического соединения можно осуществить противоточным распределением смеси этих веществ. Этот прием аналогичен определению температуры плавления или хроматографированию смешанной пробы.

При исследовании смеси веществ противоточное распределение дает возможность решать следующие вопросы:

1. При высокой разрешающей способности метод позволяет определить *минимальные количества компонентов смеси.*

2. Метод позволяет *выделять* в микроколичествах индивидуальные компоненты смеси, как правило, с *высокой степенью чистоты.*

3. Метод позволяет получить *сведения о ряде физико-химических констант* компонентов смеси (коэффициент распределения, константы ионизации, ультрафиолетовые и инфракрасные спектры и т. д.).

4. Метод дает сведения, необходимые для *вычисления процентного соотношения* отдельных компонентов смеси.

По методическим соображениям обзор по применению противоточной экстракции к решению конкретных проблем органической химии будет дан позже. Однако уже здесь следует подчеркнуть, что противоточное распределение является одним из наиболее эффективных методов современной органической химии. Каждый химик-органик должен овладеть этим методом с таким же совершенством, как перегонкой или кристаллизацией.

7.3. Основные схемы

Рассмотрим подробнее простейший случай распределения. Возьмем гипотетическое вещество, которое для данной пары взаимно не смешивающихся фаз А и В имеет коэффициент распределения 1,0. Таким образом, при встряхивании с одинаковыми объемами обеих фаз одна половина вещества перейдет в верхнюю фазу (А), а вторая половина — в нижнюю (В).

В каждую из девяти делительных воронок, пронумерованных 0, 1, 2, 3, . . ., 7, 8 (для дальнейших вычислений удобнее вести нумерацию не от 1, а от 0), наливают по 100 *мл* верхней фазы (А), которая предварительно была насыщена нижней фазой. В первую делительную воронку (№ 0) добавляют 100 *мл* нижней фазы, предварительно насыщенной фазой А (см. схему в табл. 33). Затем в эту же воронку добавляют 1,0 *г* данного вещества и взбалтывают. В обеих фазах — A_0 и B_0 — окажется по 0,5 *г* вещества.

Нижнюю фазу (B_0) переливают в следующую воронку (№ 1), а к верхней фазе (A_0) в делительной воронке № 0 приливают 100 *мл* чистой фазы В. Таким образом в воронке № 0 останется 0,5 *г* вещества, которое поровну

распределится между фазами A_0 и B_1. В воронке № 1 0,5 *г* вещества распределится между фазами A_1 и B_0 также по 0,25 *г* в каждой (см. схему). После тщательного встряхивания в этих двух делительных воронках устанавливается равновесие. На этом заканчивается первая ступень экстракции.

Таблица 33

Ряд	Номер переноса	Делительные воронки и распределение фракций (приведено процентное соотношение)								
1		$\frac{A_0}{B_0}$ **100**								
2	1	$\frac{A_0}{B_1}$ **50**	$\frac{A_1}{B_0}$ **50**							
3	2	$\frac{A_0}{B_2}$ **25**	$\frac{A_1}{B_1}$ **50**	$\frac{A_2}{B_0}$ **25**						
и т. д.										
8	7	$\frac{A_0}{B_7}$ **1**	$\frac{A_1}{B_6}$ **6**	$\frac{A_2}{B_5}$ **16**	$\frac{A_3}{B_4}$ **27**	$\frac{A_4}{B_3}$ **27**	$\frac{A_5}{B_2}$ **16**	$\frac{A_6}{B_1}$ **6**	$\frac{A_7}{B_0}$ **1**	
9	8	$\frac{A_0}{B_8}$ —	$\frac{A_1}{B_7}$ **3**	$\frac{A_2}{B_6}$ **11**	$\frac{A_3}{B_5}$ **22**	$\frac{A_4}{B_4}$ **27**	$\frac{A_5}{B_3}$ **22**	$\frac{A_6}{B_2}$ **11**	$\frac{A_7}{B_1}$ **3**	$\frac{A_8}{B_0}$ —

Нижнюю фазу (B_0) из делительной воронки № 1 переливают в воронку № 2, нижнюю фазу (B_1) — из воронки № 0 в воронку № 1, а в воронку № 0 добавляют 100 *мл* чистой нижней фазы. После встряхивания и установления равновесия в ряду из трех воронок заканчивается второй переход. Весовое распределение фракции к этому моменту видно из табл. 33, 3 столбец.

Эти операции продолжают, каждый раз подключая новую воронку и доливая в делительную воронку № 0 100 *мл* чистой нижней фазы. Каждый последующий перенос, т. е. перемещение всех нижних фаз на одну воронку вправо, занимает все больше и больше времени, так как количество воронок, занятых в эксперименте, все возрастает. Наконец, наступит такой момент, когда нижняя фаза (B_0) займет место в воронке № 8, а в воронку № 0 поступят последние 100 *мл* чистой нижней фазы. К этому моменту во всех воронках находится по две фазы. Этот этап распределения зафиксирован в последнем ряду табл. 33. Там же приведено весовое распределение растворенного вещества.

Теперь основная масса вещества сосредоточена в средних воронках, а в крайних находится практически чистый растворитель. Более наглядно это можно выразить на графике, в котором по оси абсцисс отложено количество воронок (число переносов), а по оси ординат — вес фракции в соответствующей делительной воронке (рис. 375).

Графики такого типа широко используют для выражения результатов противоточного распределения. Как видно из графика, кривая имеет абсолютно симметричную форму.

В той же последовательности можно выяснить, как будет происходить распределение вещества с коэффициентом распределения бо́льшим или меньшим 1,0. На рис. 376 кривая *1* соответствует распределению вещества с коэффициентом K, равным 0,33, а кривая *2* — распределению вещества с $K = 3{,}0$. Во всех рассмотренных случаях речь идет о химически индивидуальном веществе.

Если известен коэффициент распределения определенного вещества и объемы фаз (которые обычно выбираются одинаковыми), то для данного

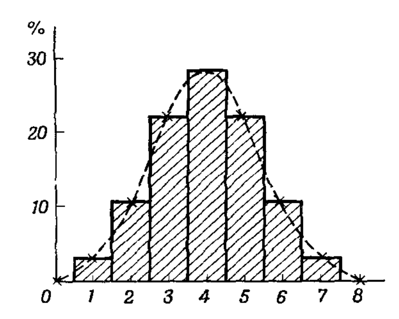


Рис. 375. Распределение фракций вещества ($K = 1{,}0$) после 8 переносов.

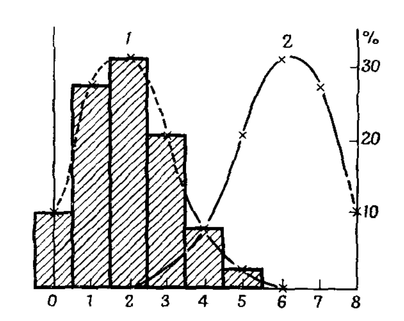


Рис. 376. Распределение вещества с $K = 0{,}333$ (кривая *1*) и с $K = 3{,}0$ (кривая *2*) после 8 переносов.

количества переносов можно вычислить содержание вещества в отдельных делительных воронках по уравнению:

$$T_{n,\,r} = \frac{n!}{r!\,(n-r)!}\left(\frac{1}{K+1}\right)^n K_r, \tag{9}$$

где $T_{n,\,r}$ представляет собой часть общего первоначального количества вещества; n — число переносов; r — номер соответствующей делительной воронки; K — коэффициент распределения [157].

Рассчитывать по этой формуле состав всех фракций обычно нет необходимости. Достаточно вычислить состав одной фракции, а остальные найти из уравнений:

$$T_{r+1} = T_r\frac{K\,(n-r)}{r+1}\,. \tag{10}$$

$$T_{r-1} = T_r\frac{r}{K\,(n-r+1)}\,. \tag{11}$$

Обозначения в этих уравнениях те же, что и в предыдущем. Недостаток этого способа состоит в том, что допущенная в одном вычислении ошибка приводит к ошибочным результатам во всех последующих расчетах. Поэтому в конце расчета полезно проверить, равна ли сумма вычисленных фракций первоначальному количеству вещества.

Следует отметить, что в случае совершенно чистых индивидуальных веществ кривые, полученные математическим путем, полностью совпадают с экспериментальными данными. Любое незначительное отклонение экспериментальной кривой от теоретической свидетельствует о присутствии примеси.

В качестве примера приведем описанный Крейгом [2] случай определения чистоты вещества, которое в данной системе фаз имеет коэффициент распределения 1,0.

Дополнительно было определено, что коэффициент распределения присутствующей примеси составляет 1,4. На рис. 377 кривая *3* представляет собой экспериментальную кривую, кривая *1* — расчетную кривую. Как видно из этого рисунка, при достаточно большом числе переносов (в данном случае 100) кривые в правой части графика значительно расходятся. В левой части графика кривые полностью совпадают. Это значит, что в соответствующих фракциях находится вещество высокой степени чистоты. Если,

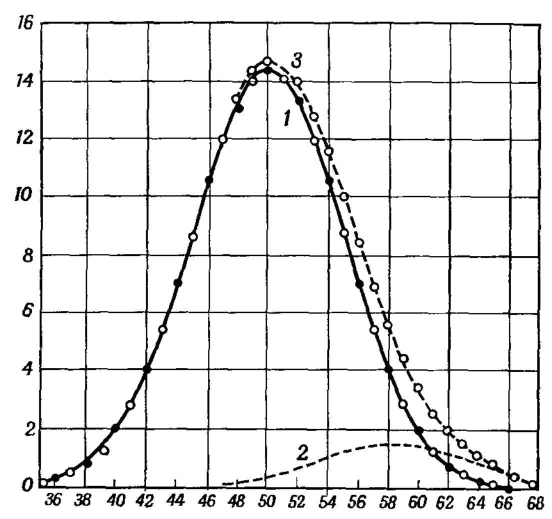


Рис. 377. Определение степени чистоты вещества методом противоточного распределения.

1 — теоретическая кривая для чистого вещества *A*; *2* — теоретическая кривая для чистого вещества *B*: *3* — экспериментальная кривая.

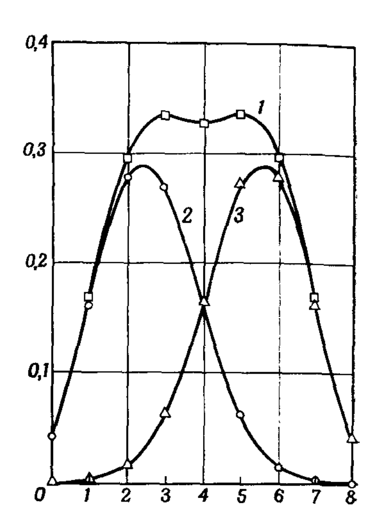


Рис. 378. Противоточное распределение смеси пропионовой и масляной кислот в девяти делительных воронках.

1 — экспериментальная кривая; *2* — теоретическая кривая для пропионовой кислоты; *3* — теоретическая кривая для масляной кислоты.

например, выделить вещество из фракции 40—46 и подвергнуть его новому распределению в тех же условиях, то экспериментальная кривая полностью совпадет с теоретической. На графике по разности ординат кривых можно построить кривую *2*, отвечающую примеси. По этой кривой можно определить общее количество примеси *B* в веществе *A*.

При противоточном распределении двух веществ с различными коэффициентами распределения экспериментальная кривая является результирующей кривых обоих компонентов. В качестве примера можно привести распределение смеси пропионовой и масляной кислот [2].

Для обеспечения оптимального разделения была выбрана система фаз изопропиловый эфир — буферный раствор, в которой пропионовая кислота имела коэффициент распределения 2,06, а масляная — 0,485. На рис. 378 разделение представлено графически. Кривая *2* представляет собой теоретическую кривую для чистой пропионовой кислоты, кривая *3* — для масляной кислоты. Экспериментальная кривая *1* показывает, что образец представляет собой смесь двух веществ. Сравнивая кривую *1* с кривыми *2* и *3*, можно заметить, что фракции 0—2 содержат пропионовую кислоту высокой степени чистоты, фракции *6* — *8* — масляную кислоту, в то время как во фракции *4* находится смесь обеих кислот в отношении 1 : 1.

Таким образом, при восьми переносах вещества достаточно хорошо разделились. Этот пример был выбран для иллюстрации связи между противоточным распределением и фракционной перегонкой. В то время как при фракционной перегонке разделение наступает за счет обогащения одним из веществ жидкой или газовой фазы, в противоточном распределении

веществом обогащается одна из двух жидких фаз. Можно математически доказать, что в том случае, когда коэффициенты распределения обоих веществ смеси представляют собой обратные величины, т. е. когда

$$K_1 = \frac{1}{K_2}, \tag{12}$$

два полных переноса в противоточном распределении эквивалентны одной теоретической тарелке при фракционной перегонке. Восемь переносов в случае описанного выше разделения пропионовой и масляной кислот теоретически дают такое же разделение, какое достигается на дистилляционной колонке с четырьмя тарелками. На практике такое сравнение, конечно, ограничено отклонениями от теории, которые всегда имеются при практическом осуществлении как противоточного распределения, так и перегонки.

При противоточном распределении всегда следует руководствоваться основным правилом, согласно которому оптимальное разделение двух веществ наступает в тех случаях, когда коэффициенты распределения веществ представляют собой обратные величины, т. е. когда

$$R\sqrt{K_1K_2} = 1,$$

где

$$R = \frac{A_A}{V_B}. \tag{13}$$

Обычно R (соотношение объемов обеих фаз) выбирают равным 1,0.

До сих пор рассматривался только случай, когда распределение заканчивают в момент заполнения обеими фазами всех делительных воронок.

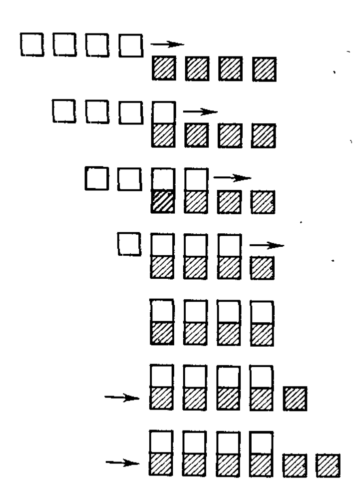


Рис. 379. Схема отбора одной фазы.

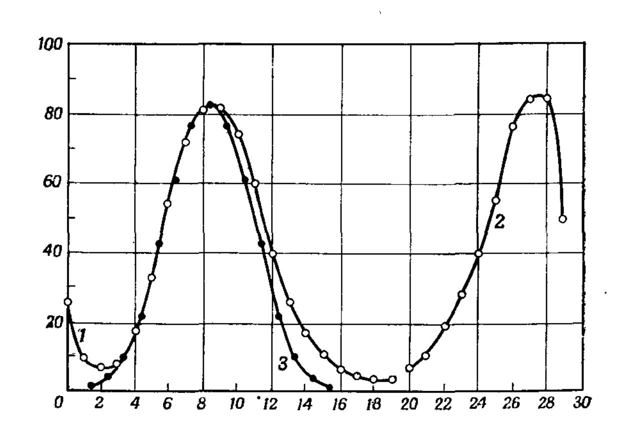


Рис. 380. Распределение вещества при отборе одной фазы (фракции в делительных воронках 0—19 отвечают основной схеме, фракции 20—30 — отобраны).

Однако существует ряд схем, позволяющих добиться более эффективного разделения при использовании того же числа делительных воронок. Ниже приведены основные типы таких схем.

1. *Простое противоточное распределение* (распределение по Крейгу) [37]. Наиболее простая последовательность операций, которой соответствует табл. 33, была рассмотрена выше. Математическую обработку проще всего проводить с использованием приведенных формул.

2. *Отбор одной фазы* [37]. Схема этой методики приведена на рис. 379. Последовательность операций сначала не отличается от простого распределения. Как только все делительные воронки оказываются заполненными обеими фазами, из крайней правой воронки сливают нижнюю фазу в отдельную колбу, проводят переносы во всех воронках, а в первую воронку доливают чистую нижнюю фазу. После встряхивания из последней воронки справа опять сливают нижнюю фазу,

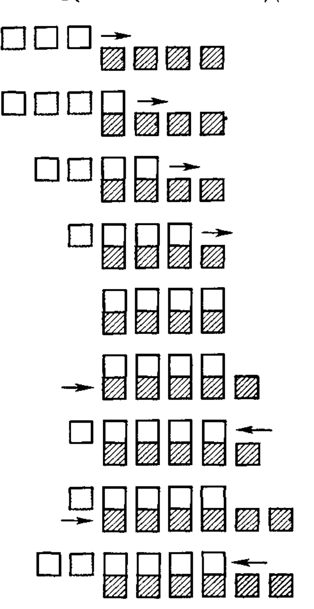


Рис. 381. Схема отбора обеих фаз.

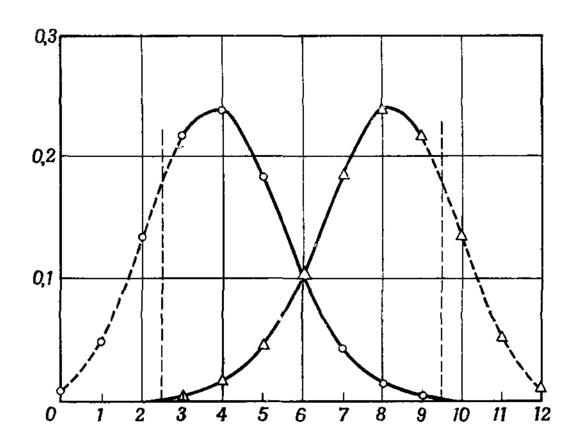


Рис. 382. Распределение вещества при отборе обеих фаз (фракции 0—2 и 10—12 отобраны).

осуществляют перенос и т. д. Таким образом в систему, с одной стороны, все время доливают свежий растворитель (нижнюю фазу), а с другой — отбирают отдельные фракции.

Распределение вещества в системе делительных воронок описывается биномом согласно приведенным выше уравнениям. Распределение вещества в отобранных фракциях можно вычислить по *теореме Паскаля* [137]. Соответствующий график разделения приведен на рис. 380. Эту схему противоточного распределения применяют в тех случаях, когда коэффициенты распределения разделяемых веществ имеют очень низкие или слишком высокие значения, т. е. когда основная часть веществ переходит преимущественно в гидрофильную или гидрофобную фазу. Конечно, в таких случаях следует подумать о том, не будет ли более целесообразно применить распределительную хроматографию (при низком значении коэффициента распределения) или адсорбционную хроматографию (при высоком значении коэффициента распределения).

Практически отбор одной фазы проводят до тех пор, пока в отбираемой фракции не исчезнет первое вещество и не появится в заметных количествах второе. Модификацией этой схемы является многоступенчатая перфорация по Кису и Дейвису [86], описанная на стр. 410.

3. *Отбор обеих фаз.* Этот способ противоточного распределения, предложенный Янтсеном [83] еще 20 лет назад, схематически изображен на

рис. 381. Его преимуществом является бóльшая разделительная способность. Однако эта схема не поддается математической обработке в удобной форме и требует большого внимания от экспериментатора. Кривые, отвечающие этому типу разделения для случая двух веществ с обратными значениями коэффициентов распределения, приведены на рис. 382.

4. *Поочередный отбор* [44, 80]. Этот способ применяют в основном при использовании аппарата Крейга (см. ниже).

5. *Отбор обеих фаз без подачи растворителей.* Схема этого способа изображена на рис. 383. Из схемы видно, что по окончании простого противоточного распределения в результате каждого переноса система упрощается на одну делительную воронку; в конечном итоге фазы оказываются отделены друг от друга. Например, при использовании десяти делительных воронок в конце эксперимента получают десять фракций верхних фаз и десять нижних. Эту очень эффективную схему разделения предложили Буш и Денсен [31]. Тот факт, что по окончании опыта любая фракция состоит лишь из одной фазы, очень упрощает аналитическую обработку. Эффективность разделения можно значительно повысить выбором подходящего соотношения объемов обеих фаз. Разделение оптимально в случае соблюдения равенства:

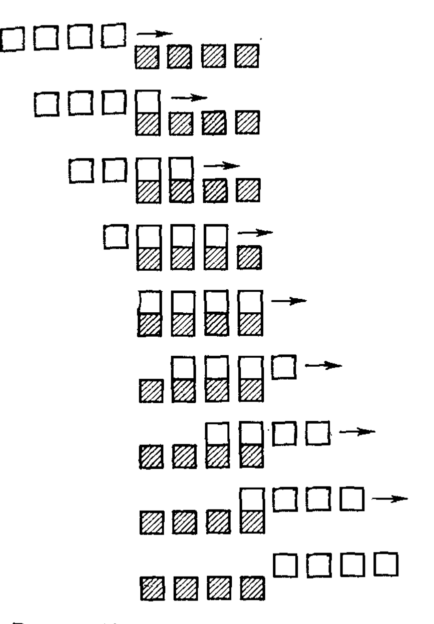


Рис. 383. Противоточное распределение при отборе обеих фаз без подачи растворителей.

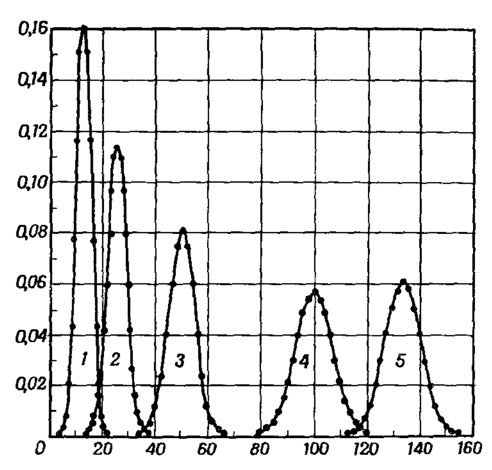


Рис. 384. Форма кривых распределения при большом числе переносов.

1 —24 переноса; *2*—50 переносов; *3*—100 переносов; *4*—200 переносов; *5* — вещества с высоким коэффициентом распределения ($K = 1{,}0$).

$$\frac{V_A}{V_B} = \sqrt{\frac{1}{K_A K_B}},$$

где V_A и V_B — объемы фаз, а K_A и K_B — коэффициенты распределения разделяемых веществ.

При правильном выборе объемных фаз противоточное распределение по этой схеме в 10 делительных воронках позволяет достигнуть такой же степени разделения, которая достигается при простом противоточном распределении в результате 19 переносов.

Были предложены другие схемы (например, [110]), однако большинство из них пригодно только для бинарных или тройных смесей.

7.4. Схемы для большого числа переносов

Как уже отмечалось выше, эффективность противоточного распределения увеличивается с возрастанием разности коэффициентов распределения разделяемых веществ и с увеличением числа переносов. Первое из этих условий выполняют подбором подходящей селективной системы фаз, в которой коэффициенты распределения, если это возможно, представляют собой взаимно обратные величины, а также подбором соответствующего разбавления или соотношения объемов фаз. Второе условие — возможно большее число переносов — часто бывает невыполнимо в большом масштабе из-за ряда теоретических и практических ограничений.

С увеличением числа переносов разделяемое вещество рассеивается по всей системе. Вследствие этого точная аналитическая оценка все более и более затрудняется. Исходная концентрация не должна превышать предел, выше которого система перестает подчиняться закону Нернста.

В лабораторных условиях при отсутствии специальной автоматической аппаратуры редко удается осуществить более 50 переносов. Противоточное распределение в таком числе делительных воронок требует около 8 *час* непрерывной работы двух сотрудников. Однако благодаря автоматизации процесса это затруднение в основном удалось преодолеть, и в настоящее время автоматические приборы для противоточного распределения со многими сотнями переносов позволяют добиться замечательных результатов.

Каковы же форма и положение кривой распределения при таком большом числе переносов? На рис. 384 показаны кривые распределения вещества с коэффициентом распределения 1,0 при сохранении одинаковых объемов обеих фаз [2]. Для одного и того же исходного количества вещества кривая *1* соответствует 24 переносам, кривая *2*—50, кривая *3*—100 и кривая *4*—200 переносам. При этом, например, кривая *4* показывает, что основная масса вещества находится между 80 и 120 фракциями. Конечно, вещество содержится во всех фракциях, но его содержанием во фракциях 0—80 и 120—200 можно пренебречь. Произведя расчет, можно убедиться, что в данном случае в нулевой или двухсотой фракции содержится порядка 10^{-60} исходного количества вещества. На практике пренебрегают количеством, меньшим 0,1% исходного количества вещества.

Ниже приводится математический расчет процесса противоточного распределения с большим числом переносов и рассматриваются степень рассеивания и эффективность деления.

1. Расчет теоретической кривой

Расчет процесса с большим числом переносов при помощи приведенных выше формул занял бы слишком много времени. Поэтому в таких случаях выбирают другой путь. Прежде всего вычисляют положение максимума кривой по формуле

$$N=\frac{nKR}{KR+1}, \qquad (14)$$

где n — общее число переносов; R — соотношение объемов фаз; K — коэффициент распределения; N — номер делительной воронки с максимальной концентрацией вещества (при системе нумерации от нуля).

Для расчетного определения содержания фракций в отдельных воронках пользуются формулой

$$T_{n,x}=\frac{1}{\sqrt{\pi q}}e^{-\frac{x^2}{q}},$$

причем

$$q=\frac{2nK}{(K+1)^2}, \tag{15}$$

где $T_{n,x}$ — часть исходного количества вещества; n — количество переносов; x — удаленность данной делительной воронки от положения максимума [37].

Эта на первый взгляд сложная формула позволяет очень быстро произвести вычисления, потому что после подстановки значений коэффициента распределения и количества переносов остается только две переменных: $T_{n,x}$ и x.

Формула оказывается достаточно точной для значений коэффициента распределения от 0,2 до 5,0 и для количества переносов больше 20. Если вычисленный по уравнению (14) максимум не является целым числом, то и все значения, полученные по уравнению (15), не будут целыми числами. Эти значения наносят на график и отдельные точки соединяют кривой. Истинное содержание фракций в отдельных делительных воронках определяется отрезками кривой между абсциссами этих воронок.

2. *Рассеивание вещества при большом числе переносов*

Перед проведением противоточного распределения необходимо определить, сколько переносов «выдержит» данное вещество, чтобы его еще можно было с достаточной точностью определить в отдельных фракциях тем или иным аналитическим методом. При рассмотрении графика на

Таблица 34

Кривая распределения в зависимости от числа переносов

Число переносов	Количество делительных воронок, содержащих основную часть вещества	Процент от общего числа делительных воронок
25	15	60
50	21	42
100	30	30
200	42	21
400	60	15
1000	95	9,5

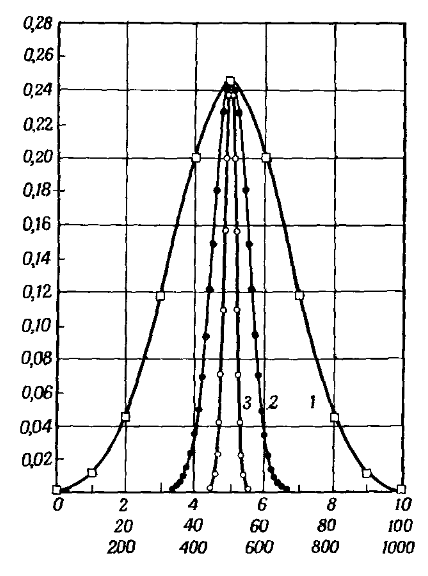


Рис. 385. Распределение вещества ($K = 1{,}0$).

1 — 10 переносов; 2 — 100 переносов; 3 — 1000 переносов.

рис. 384 легко заметить, что с увеличением числа переносов вещество «тает».

Обычно с увеличением числа переносов концентрация вещества в воронке с максимальным содержанием фракций снижается, однако одновременно уменьшается и число воронок, содержащих основное количество вещества. Максимум становится все более острым. Это наглядно видно из графика на рис. 385 и из табл. 34.

График на рис. 386 позволяет быстро определить, насколько уменьшается содержание вещества в воронке с максимальным содержанием

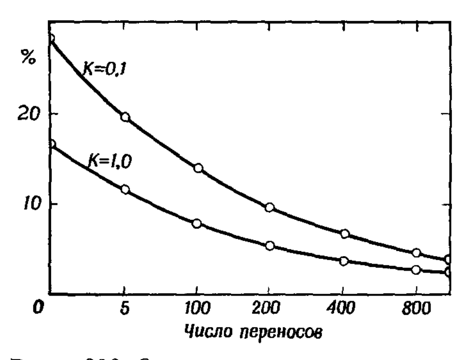


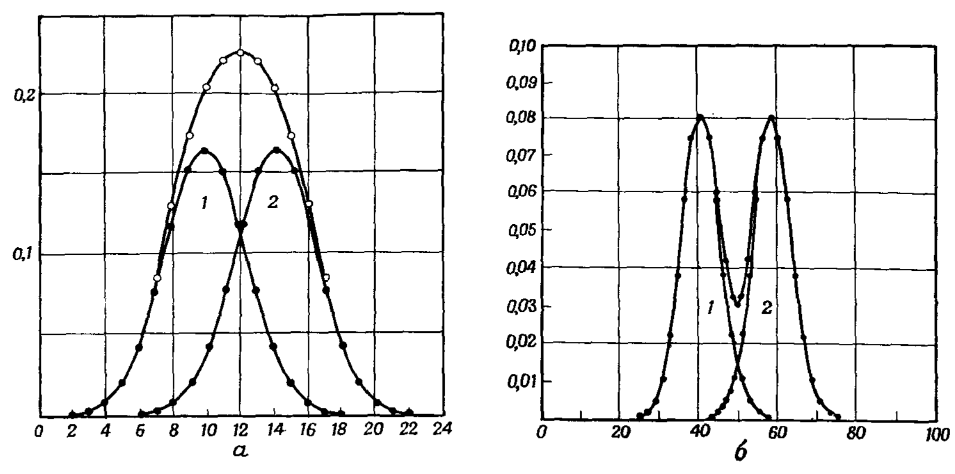
Рис. 386. Зависимость содержания вещества в максимальной фракции (в процентах от первоначального количества) от числа переносов.

фракций (отнесенное к исходному количеству вещества) в зависимости от числа переносов. Чтобы при большом числе переносов вещество можно было надежно определять, процесс необходимо начинать с большим количеством вещества. Однако растворение такого большого количества в одной делительной воронке могло бы вызвать нарушение линейности изотермы экстракции. Поэтому исходное количество вещества можно поместить не в одну, а в несколько воронок. Число этих воронок не должно превышать 5% общего числа используемых воронок. При этом условии такое размещение не сказывается на ходе кривой и, таким образом, позволяет использовать большее количество вещества при том же числе переносов.

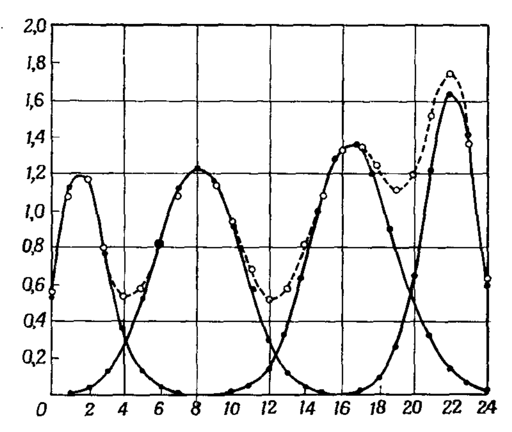
3. Эффективность разделения

Эффективность разделения тем выше, чем больше разница в значениях коэффициентов распределения разделяемых веществ и чем больше число переносов. Приведем наглядный пример. На рис. 387, *а* изображена кривая разделения двух веществ с коэффициентами распределения 0,707 и 1,414 («обратные величины») при общем числе переносов, равном 24. На рис. 387, *б* приведена кривая разделения той же смеси при 100 переносах. В то время как по кривой на рис. 387, *а* совершенно не видно, что образец вещества представляет собой смесь двух компонентов (*1* и *2* — кривые, из которых складывается результирующая кривая), кривые на рис. 387, *б* заметно расходятся. Количество каждого компонента 98%-ной чистоты при 24 переносах составляет 15,5%, а при 100 переносах—93%.

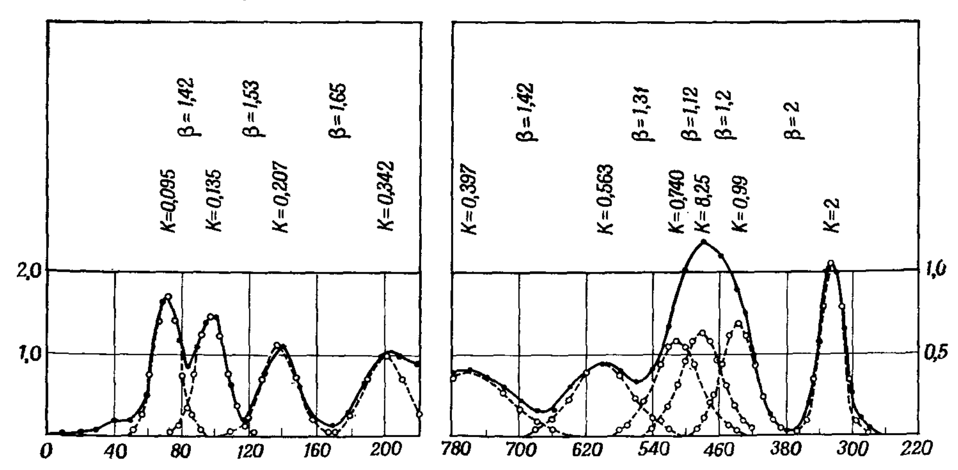
Иногда разница между коэффициентами распределения компонентов смеси бывает настолько велика, что даже многокомпонентные смеси удается



Р и с. 387. Деление веществ с $K = 0{,}707$ (*1*) и $K = 1{,}414$ (*2*) при 24 переносах (*а*) и при 100 переносах (*б*).



Р и с. 388. Разделение четырехкомпонентной смеси при 24 переносах (аналитическое разделение смеси четырех жирных кислот).



Р и с. 389. Разделение сложной смеси аминокислот при 780 переносах.

разделить при небольшом числе переносов. Например, разделение смеси уксусной, пропионовой, масляной и валериановой кислот можно осуществить уже при 24 переносах (см. рис. 388) [127].

Чем больше число переносов, тем больше становится оптимальный интервал значений коэффициентов распределения. При работе с аппаратурой с ручным обслуживанием оптимальный интервал величины K составляет от 0,2 до 0,5; использование же автоматического оборудования позволяет работать в интервале от 0,01 до 100. Это дает возможность разделить десятки компонентов в одной операции. Например, Крейгу [43] удалось за одну операцию разделить гидролизат белка на чистые аминокислоты (см. рис. 389).

Расчет условий оптимального разделения многокомпонентной смеси приведен, например, в работе Никольса [107]. Математическая обработка процессов противоточного распределения с учетом отклонений от теории описана Шепсом и сотрудниками [132 а].

7.5. Техника противоточного распределения

Аппаратура

Основными узлами аппаратуры для противоточного распределения являются:

1) *ряд делительных воронок;*
2) *ряд пробирок на шлифах со сливом;*
3) *барабан из нержавеющей стали;*
4) *ряд ячеек полуавтоматического или автоматического действия.*

В наиболее простом варианте противоточное распределение осуществляется в *делительных воронках*, размещенных на соответствующем штативе (рис. 390). Следует остановиться на нескольких моментах, от которых зависит успех эксперимента.

Делительные воронки выбирают конической формы, с хорошо притертыми кранами и пробками. Ни в коем случае не следует пользоваться корковыми или каучуковыми пробками, так как вещества, вымываемые из

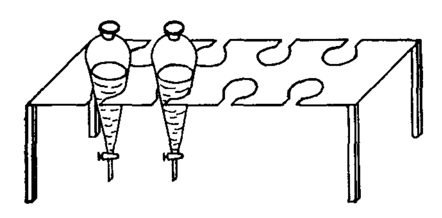


Рис. 390. Простое устройство для противоточного распределения.

этих материалов растворителем, могут полностью исказить результат эксперимента. Смазку для кранов необходимо выбирать в зависимости от методики анализа. В лаборатории автора для некоторых анализов хорошо себя зарекомендовал силиконовый полимер. Наиболее удобно работать с кранами, не требующими смазки.

Сливную трубку делительной воронки укорачивают так, чтобы под краном оставался лишь небольшой мертвый объем. После встряхивания давление в воронке необходимо осторожно уравнять с атмосферным.

Размеры делительной воронки выбирают так, чтобы при заполнении ее обеими фазами оставалось свободным около половины объема. Непо-

средственно перед опытом необходимо проверить плотность прилегания шлифов, применяя для проверки тот органический растворитель, который будет использован в эксперименте. После этого воронки высушивают.

Систему обеих фаз предварительно тщательно встряхивают в большой делительной воронке. Небольшие количества растворителей (до 10 *мл*) вводят в воронки при помощи пипеток, бóльшие объемы отмеряют мензуркой. Эксперимент проводят в последовательности, описанной в разделе «Основные схемы». При работе с большим числом воронок полезно приучить себя после каждого сливания нижней фазы в следующую воронку закрывать ее пробкой. Наоборот, после встряхивания пробку нужно сразу вынуть. Это дает гарантию, что экспериментатор не забудет встряхнуть каждую из воронок. Часто работу с большим числом делительных воронок приходится прерывать; в этом случае пробка в делительной воронке укажет, на какой стадии был прерван анализ.

Работу с большим числом делительных воронок целесообразно проводить вдвоем. Один работник занят только переливанием нижней фазы, а второй встряхивает воронки. К тому времени, когда они обойдут весь ряд, фазы в делительных воронках полностью отделятся друг от друга.

Во время эксперимента чаще всего могут возникнуть следующие неполадки:

1. *Один из кранов начнет подтекать*. В этом случае под кран нужно подставить пробирку, а перед следующей манипуляцией вылившуюся жидкость доливают обратно в воронку. Разумеется, лучше заменить этот кран другим.

2. *Объемы фаз уменьшаются от перемещения к перемещению*. Это вызвано либо тем, что фазы до начала опыта не были в достаточной степени насыщены друг другом, либо значительным колебанием температуры в лаборатории.

3. *В начале операции или в ходе эксперимента в некоторых воронках внезапно образуется эмульсия*. Для устранения эмульсии прибегают к одному из способов, приведенных в разд. «Образование эмульсий» (стр. 394). В данном случае нельзя применять высаливание или какие-нибудь другие методы, которые могут привести к нарушению равновесия фаз или затруднить аналитическое определение.

4. *Приходится прерывать работу на ночь*. В этом случае воронки надежно закрывают пробками, чтобы растворитель не испарялся, и под каждую из них подставляют сухую пробирку. Часто воронка, которая при кратковременном опыте не подтекает, при стоянии в течение ночи начинает течь.

5. *Ошибка при переливании; например, в результате невнимательности содержимое двух воронок сливают в одну*. В этом случае лучше всего сразу прекратить работу, вещество регенерировать и весь процесс повторить сначала. Импровизированное исправление эксперимента или расчета обычно занимает больше времени и вносит большую погрешность.

6. *После сливания над краном собирается остаток нижней фазы*. Небольшими количествами можно пренебречь. Обычно анализ достаточно точен, если различие в объеме данной фазы в начале и в конце всего процесса не превышает 5%, а иногда и 10%.

Система делительных воронок наиболее удобна для работы с большими количествами жидкости, особенно для препаративного распределения. При работе в препаративном масштабе исходную смесь целесообразно разделять в несколько приемов, чем достигается лучшее разделение.

Большей точностью и удобством в работе отличается устройство, позволяющее разместить ряд пробирок со шлифами на общей оси (рис. 391) [46]. Пробирки заполняют системой приблизительно до половины и закрывают нормальным шлифом, обеспечивающим герметичность. Пробки можно прикрепить к пробиркам спиральными пружинками. Пробирки укреплены на оси пружинным держателем. Ось опирается на подшипники и вращается при помощи ручки. Оператор, обслуживающий такую аппаратуру, должен только переливать жидкости. Встряхивание осуществляется одновременно во всех пробирках.

Нижнюю фазу удобнее всего сливать сифоном, изображенным на рис. 392. Сифон изготавливают из стеклянного или стального капилляра.

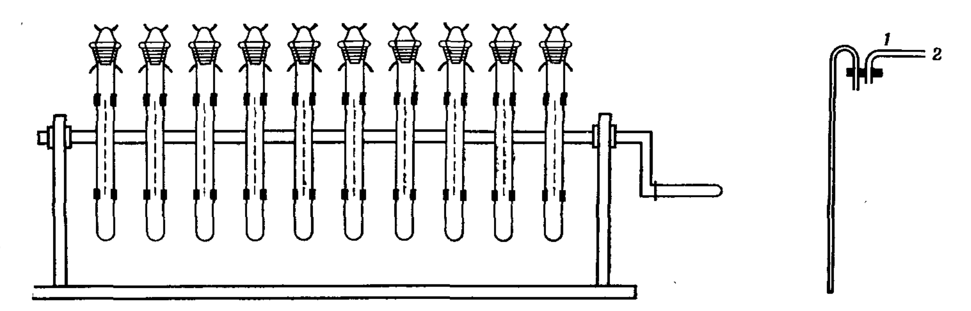


Рис. 391. Прибор для противоточного распределения, собранный из пробирок.

Рис. 392. Сифонная трубка для слива разделенных фаз.

Отверстие (1) при отсасывании жидкости закрывают пальцем или присоединяют к водоструйному насосу (2).

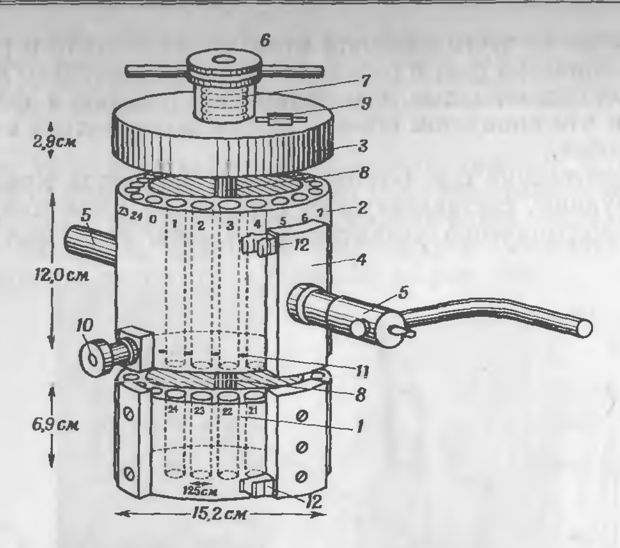
Вспомогательная стеклянная трубка большего диаметра имеет боковое отверстие. Эту трубку присоединяют к вакуумной линии, а резиновую прокладку прижимают к горлышку той пробирки, в которую необходимо перелить жидкость. Прикрывая пальцем боковое отверстие во вспомогательной трубке, жидкость перекачивают с требуемой скоростью из соседней пробирки.

Описанная методика противоточного распределения требует гораздо меньше времени, чем работа с делительными воронками. Для работы с бо́льшими объемами вместо пробирок используют бутылки со шлифами.

Стремление работать с большим числом переносов привело к созданию *полуавтоматической и автоматической аппаратуры*. От пробирок на общей оси перешли к системе трубок в барабане и, наконец, к современным типам цельностеклянной аппаратуры со стеклянными ячейками.

На рис. 393 и 394 приведена схема и фотография *аппарата Крейга*, который позволяет осуществить до 54 переносов в одной операции [46].

Барабан состоит из трех надевающихся друг на друга концентрических частей из нержавеющей стали. В средней и нижней части просверлены пронумерованные отверстия, верхняя часть представляет собой крышку. Соприкасающиеся поверхности хорошо притерты и обеспечивают полную герметичность. В начале операции все отверстия нижней части барабана до края заливаются одной из фаз при помощи пипетки. Отверстие № 0 средней части барабана совмещают с отверстием № 0 нижней части. Затем в это отверстие приливают вторую фазу с веществом, барабан закрывают крышкой и затягивают винтом. Всю конструкцию вращают при помощи ручки, опирающейся на подшипники. После расслаивания фаз винт немного ослабляют, а среднюю часть



Р и с. 393. Цилиндрический аппарат для противоточного распределения (24 переноса).

1 — нижняя часть; *2* — средняя часть; *3* — крышка; *4*, *5* — боковая подвеска с рукояткой; *6*, *7*, *8* — винт для затягивания барабана; *9* — пробка для отбора фракций; *10*, *11* — фиксатор для точного фиксирования отверстий барабана; *12* — держатель для контрольной пробирки, показывающей скорость разделения фаз.

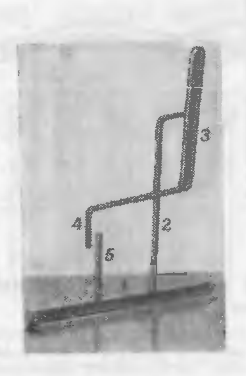


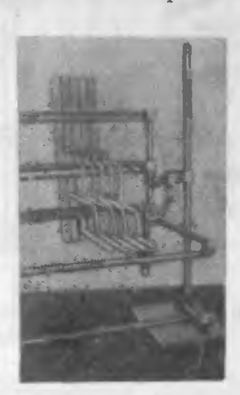
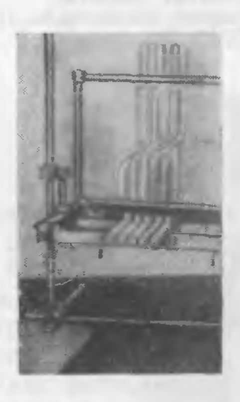
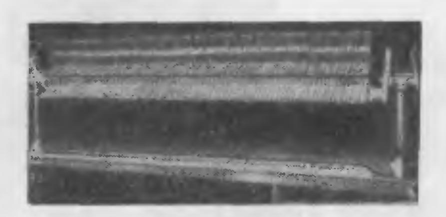
Р и с. 394. Цилиндрический аппарат для противоточного распределения (53 переноса).

барабана проворачивают по отношению к нижней части на одно отверстие. Теперь отверстие № 0 средней части сообщается с отверстием № 1 нижней части. Мениск границы обеих фаз находится как раз на уровне поверхности, разделяющей обе части барабана. Поэтому такой поворот средней части барабана равнозначен переливанию фаз из одной делительной воронки в другую. Последующий ход работы ничем не отличается от основной схемы. После каждого поворота доливают новую порцию жидкости до тех пор, пока во всех отверстиях не окажется по две фазы. Эта стадия соответствует окончанию операции по основной схеме. Однако можно и увеличить число переносов, работая с отбором одной или обеих фаз.

При применении этого аппарата отпадает надобность в ручном встряхивании и переливании фаз, и работа занимает относительно мало времени. Его недостаток состоит в том, что приходится работать с фиксированным объемом фаз и что аппаратом обычно нельзя пользоваться в случае образования эмульсии.

Для осуществления еще большего числа переходов Крейг [43] предложил конструкцию, составленную из стеклянных элементов, число которых можно неограниченно увеличивать. *Ячейка*, представляющая собой



Р и с. 395. Ячейка для противоточного распределения.
1 — рабочий объем; *2* — слив верхней фазы; *3* — емкость для верхней фазы; *4* — слив в приемную трубку *5* следующей ячейки.

основной элемент, изображена на рис. 395. Она изготовлена из стеклянной трубки диаметром 15 *мм*, диаметр поперечных трубок составляет 7 *мм*.

Функцию делительной воронки выполняет главная длинная трубка. При колебании между конечными положениями (рис. 396, *а* и *б*) обе фазы перемешиваются в этой трубке. В положении *б* ячейку оставляют для расслаивания фаз. Затем ячейку переводят в положение *в*. При этом верхняя фаза через сливную трубку *3* переходит в пробирку-сборник *4*. Объемы фаз выбраны с таким расчетом, чтобы нижняя фаза занимала точно нижнюю часть основной трубки, поэтому в положении *в* ее мениск находится на высоте *1*.

При повороте в положение *а* верхняя фаза переходит из пробирки *4* в основную трубку соседнего элемента системы. Верхняя часть каждой ячейки (в положении *в*) снабжена 80-миллиметровой трубкой для отбора на анализ фракций в конце эксперимента.

Пробоотборная трубка оканчивается плоским шлифом, к которому притерта пробка 2. Пробка удерживается простым пружинным зажимом, изображенным на рис. 396, *г*. Ячейки соединяются сливными трубками в батареи по десяти штук в каждой. Отдельные батареи соединены между собой плоским шлифом, изображенным на рис. 396, *г*.

Несколько иную конструкцию предложили Вихтерле и Микеш [155а] (рис. 397 и 398). Сборником здесь служит непосредственно сливная трубка. Батареи помещены в дюралюминиевую конструкцию. Застекленный шкаф предохраняет систему от колебаний температуры. Полностью автоматизированное устройство такого рода показано на рис. 399.

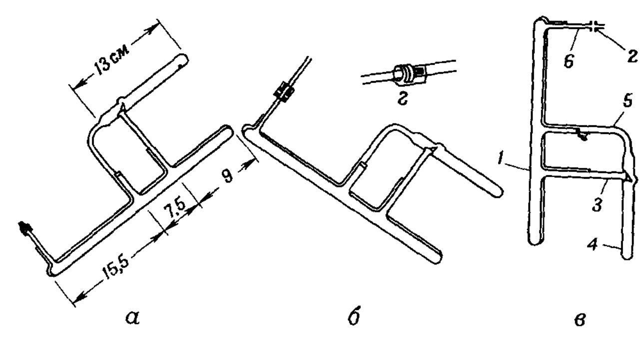


Рис. 396. Работа ячейки для противоточного распределения.

Доливание растворителей и отбор фракций можно осуществлять от руки. В этом случае характер работы аналогичен работе с аппаратом Крейга. Была сконструирована аппаратура, в которой доливание фаз осуществляется специальным автоматическим мерником, а отбор фракций — автоматическим коллектором, устройство которого подробно описано в гл. XVIII. Полная автоматизация всего процесса противоточного распределения обеспечивается вспомогательным «роботом», позволяющим оставлять действующую аппаратуру без присмотра на ночь.

Такая аппаратура обладает большой разделительной способностью. При большом количестве переносов отношение ячеек, содержащих вещество, к общему числу ячеек сильно уменьшается. Количество переносов можно также увеличить способом, напоминающим орошение при фракционной перегонке. Рассмотрим в качестве примера следующий опыт. Смесь веществ с очень близкими значениями коэффициентов распределения (лучше около 0,1—0,3) разделяют сначала по основной схеме противоточного распределения, например с 220 переносами. Пусть по окончании этой операции смесь окажется сосредоточенной в первой трети всех ячеек; в остальных ячейках, содержащих к этому моменту уже обе фазы, растворенные вещества практически отсутствуют. Затем в первую ячейку перестают доливать свежую верхнюю фазу и соединяют ее с последней ячейкой всей системы. Получается замкнутый круг, по которому с каждым новым переносом передвигается верхняя фаза. Таким образом, верхняя фаза циркулирует в аппаратуре до тех пор, пока не будет достигнута требуемая степень разделения. Количество переносов, осуществимое в такой аппаратуре, зависит от коэффициента распределения разделяемых веществ и от количества ячеек. Так, например, для $K = 0{,}2$ можно осуществить 8000 переносов, для $K = 0{,}1$ — до 14 800 переносов в одном эксперименте. При бо́льшем числе переносов разделенные вещества стали бы опять смешиваться друг с другом.

При таком большом числе переносов отпадает необходимость в подборе растворителя, который образовывал бы систему фаз с обратными значениями коэффициентов распределения. Соблюдение этого условия является залогом успешного разделения, когда число переносов не превышает 100. Напротив, при большом числе переносов наиболее удобна

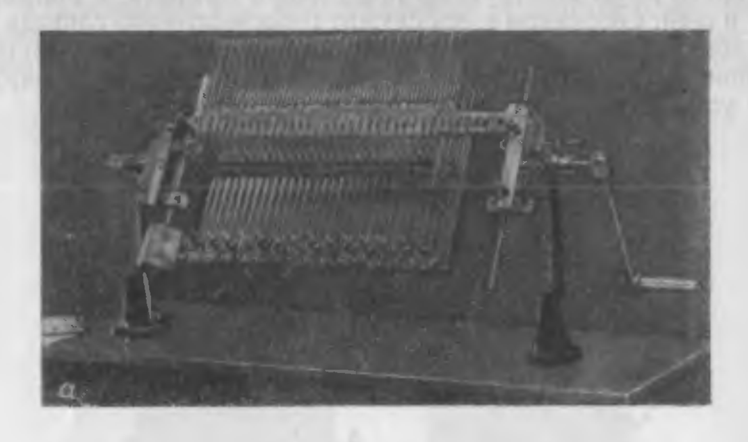




Рис. 397. Устройство для противоточного распределения на 30 (*а*) и 50 (*б*) переносов.

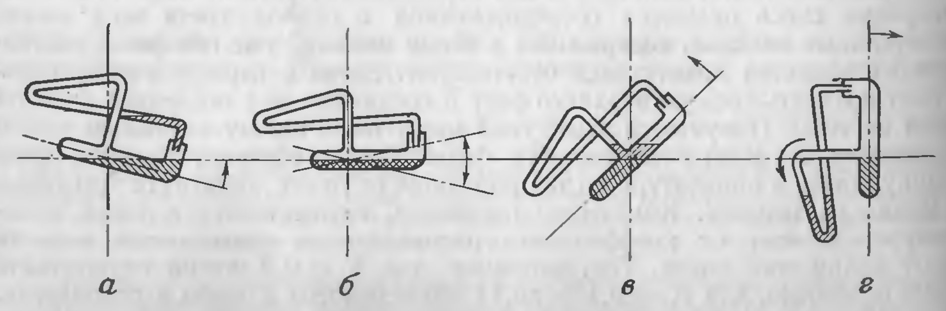


Рис. 398. Работа ячейки Вихтерле и Микеша.
а — переливание; *б* — перемешивание; *в* — расслаивание; *г* — разделение фаз.

такая система фаз, в которой коэффициенты распределения близких веществ имели бы возможно более низкие значения. Как видно, этот тип противоточного распределения очень близок к распределительной хроматографии. Следует заметить, что теория противоточного распределения разработана



Рис. 399. Полностью автоматизированный аппарат для противоточного распределения, собранный из ячеек.

полнее, чем теория распределительной хроматографии; адсорбция, являющаяся основной помехой при распределительной хроматографии, в противоточном распределении вообще не происходит. Тем не менее при разделении веществ обычно стремятся сначала применить метод распределительной хроматографии, который отличается простотой и не требует дорогостоящего оборудования.

7.6. Оценка результатов

Для успешного осуществления противоточного распределения необходим точный аналитический метод определения разделяемых веществ. Наличие высокочувствительного аналитического теста позволяет провести практически бесконечное число переносов; при малой чувствительности аналитического теста приходится работать с высокими концентрациями веществ, что нарушает линейную зависимость коэффициента распределения в первой фазе процесса.

Поскольку необходимо осуществить большое число параллельных анализов, удобнее пользоваться быстрым методом (даже если точность определения меньше 1%), чем методом очень точным, но требующим много времени. Основными методами аналитического контроля в противоточном распределении являются следующие:

1) непосредственное взвешивание остатков после упаривания;
2) титрование разделяемых кислот или оснований;
3) спектральный анализ;
4) колориметрия и нефелометрия;
5) биологические испытания;
6) поляриметрия;
7) полярография;

8) рефрактометрия и интерферометрия;
9) применение меченых атомов;
10) хроматография на бумаге;
11) электрофорез на бумаге;
12) определение молекулярных весов.

Если состав смеси совершенно неизвестен, то приходится использовать *метод взвешивания остатков после упаривания* или комбинировать взвешивание с другими методами анализа. Непосредственное взвешивание

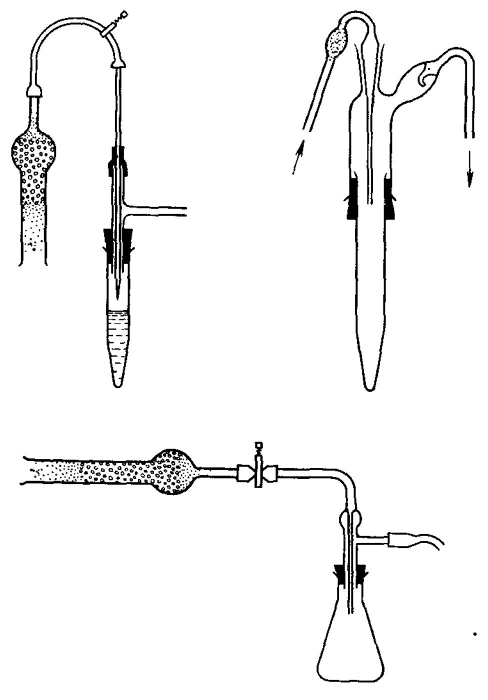


Рис. 400. Упаривание фракции, отобранной при противоточном распределении.

имеет то преимущество, что позволяет определять любые компоненты смеси, за исключением сильно летучих веществ. Этот метод особенно удобен для твердых веществ. Основным его недостатком является сравнительно малая чувствительность. Остаток после упаривания фракции с максимальным содержанием вещества должен быть по меньшей мере в 100 раз больше, чем ошибка взвешивания.

Для выпаривания фракций используют тонкостенные широкие пробирки. При этом следует руководствоваться правилами упаривания небольших количеств жидкости, изложенными в главе о кристаллизации (см. рис. 400). Само собой разумеется, что пробирки предварительно должны быть тщательно вымыты, высушены, пронумерованы и взвешены. После упаривания на водяной бане пробирку на несколько секунд погружают в баню с холодной водой (20°), обтирают сухим полотенцем и взвешивают. Иногда более удобны маленькие колбочки [43, 44].

При разделении известных кислот или оснований можно применить метод *титрования*, отличающийся точностью и быстротой. Водную фазу титруют непосредственно, к органической добавляют равный объем воды

и титруют при взбалтывании, иногда систему гомогенизируют добавлением спирта. Для измереиия расхода раствора для титрования пригодна любая микробюретка, например простая и очень точная ртутная микробюретка Матоушека [99].

Спектральный анализ — один из наиболее чувствительных методов анализа. С его помощью можно определить следы веществ, имеющих достаточно большую величину молярной экстинкции.

Колориметрию можно применять для определения окрашенных веществ, а также для определения бесцветных веществ, дающих ту или иную цветную реакцию. Чувствительность метода обычно очень высока.

При *биологическом испытании* необходимо учитывать возможиое действие растворителей, которое будет мешать определению. Этот метод нашел широкое применение при изучении антибиотиков, гормонов, витаминов, токсинов. Чувствительность метода бывает очень высокой, иногда для получения надежных результатов достаточно доли микрограмма вещества.

Для *полярографического анализа* большого числа параллельных фракций очень удобна методика, предложенная Гомолкой [77].

Следует особо отметить применение метода *хроматографии на бумаге* для аналитического определения фракций. Этот метод позволяет осуществить дальнейшее разделение и идентификацию веществ, содержащихся в отдельных фракциях. Анализ отличается простотой проведения и требует незначительного количества вещества. Хроматография на бумаге в настоящее время может быть использована для определения подавляющего большинства классов органических соединений и особенно веществ, представляющих большой интерес с точки зрения биохимии и биоорганической химии.

Вещества сложного строения часто не дают характерной цветной реакции, необходимой для испытания при колориметрии или хроматографии на бумаге. В таких случаях можно осуществить *химические превращения* веществ в каждой фракции и определять продукты реакции. Например, высшие сахара или пептиды после упаривания фракций можно гидролизовать и идентифицировать соответствующие осколки в гидролизате при помощи хроматографии на бумаге.

Во всех случаях, особенно при анализе неизвестных смесей, стремятся применить одновременно как можно больше различных аналитических методов для определения отдельных фракций. Благодаря этому из одного опыта получают большое количество сведений о характере разделяемых веществ.

7.7. Пример последовательности проведения операций при противоточном распределении

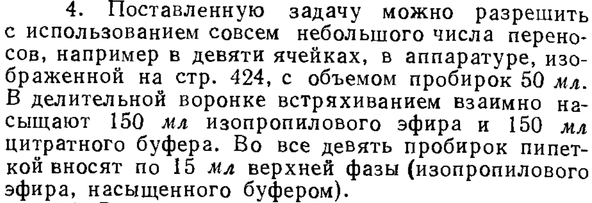
Требуется определить, не содержит ли образец 6-метокси-8-аминохинолина большого количества загрязнений и каково точное значение его коэффициента распределения в данной системе растворителей (изопропиловый эфир — цитратный буфер [2]). Ход всей работы следующий:

1. *Нахождение чувствительного аналитического метода.* Поскольку указанное вещество является производным хинолина, оно обладает характерним спектром в ультрафиолетовой области. Беря точную навеску, определяют величину молярной экстинкции и длину волны характеристнческого максимума вещества в изопропиловом эфире.

2. *Установление pH буфера, при котором коэффициент распределения вещества приближается к 1,0.* Приготовляют ряд пробирок с цитратным буфером с возрастающим значением pH. В каждую из них пипеткой виосят раствор вещества в изопропиловом эфире, предварительно измерив абсорбцию при характеристической длине

волны. После взбалтывания выбирают то значение pH, при котором слой изопропилового эфира содержит (по данным УФ-спектра) половину введенного вещества.

3. *Определение точного значения коэффициента распределения по методике, приведенной на стр.* 396 [по формулам (2), (3) и (4)] *или определение зависимости коэффициента распределения от концентрации*. Тем самым находят разбавление, при котором раствор не будет отклоняться от закона Нернста. Для данного вещества находим, что концентрация 0,5% полностью подходит как в отношении соблюдения закона



Нернста, так и в отношении чувствительности аналитического метода.

4. Поставленную задачу можно разрешить с использованием совсем небольшого числа переносов, например в девяти ячейках, в аппаратуре, изображенной на стр. 424, с объемом пробирок 50 *мл*. В делительной воронке встряхиванием взаимно насыщают 150 *мл* изопропилового эфира и 150 *мл* цитратного буфера. Во все девять пробирок пипеткой вносят по 15 *мл* верхней фазы (изопропилового эфира, насыщенного буфером).

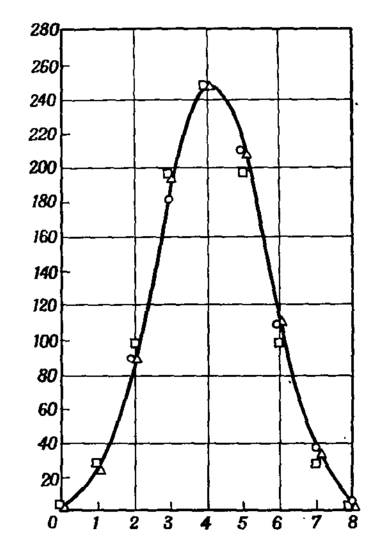


Рис. 401. Пример процесса противоточного распределения в 9 делительных воронках.

○ экспериментальная кривая; △ теоретическая кривая для $K = 1{,}05$; □ теоретическая кривая для $K = 1{,}00$.

5. В первую пробирку (№ 0) помещают точную навеску (80 *мг*) 6-метокси-8-аминохинолина, шпатель споласкивают над пробиркой 15 *мл* нижней фазы (отмеренной правильно откалиброванным цилиндром).

6. Осуществляют противоточное распределение вещества в девяти пробирках по основной схеме. По окончании операции во всех пробирках окажется по две взаимно насыщенных фазы. Весь процесс занимает около 30—40 *мин*.

7. В каждую пробирку вводят пипеткой по 1 *мл* 6 н. едкого натра. Тщательно встряхивая, добиваются установления нового равновесия. При этом водная фаза во всех пробирках оказывается настолько щелочной, что все вещества, имеющие основной характер, во всех пробирках переходят в органическую фазу. Конечно, такой способ не является общим и пригоден только тогда, когда изменение pH обеспечивает количественный переход вещества в одну из фаз.

8. Эфирные фазы разбавляют до нужной концентрации для измерений и определяют интенсивность поглощения в ультрафиолетовой области. Из полученной экспериментальной кривой (см. рис. 401) видно, что максимуму соответствует пробирка № 4; интерполяцией можно найти более точное значение 4,1.

Точное значение коэффициента распределения вычисляют по формуле (14). Для нашего случая $N = 4{,}1$, $n = 8$, $r = 1$.

$$N = \frac{nKr}{Kr+1}, \qquad 4{,}1 = \frac{8 \cdot 1 \cdot K}{K+1}.$$

При подстановке этих значений получим, что коэффициент распределения равен $K = 1{,}05$.

9. Содержание фракций в отдельных пробирках можно вычислить по формулам (9), (10) и (11). Так, пробирка № 4 содержит

$$T_{8,4} = \frac{8!}{4!\,(8-4)!}\left(\frac{1}{1{,}05+1}\right)^8 \cdot 1{,}05^4 = 0{,}272,$$

а пробирка № 3, согласно формуле (11), содержит

$$T_{8,3} = 0{,}272\,\frac{4}{1{,}05\,(8-4+1)} = 0{,}206 \text{ общего количества вещества.}$$

Аналогичным образом рассчитывают содержание вещества в остальных пробирках.

10. При измерении экстинкции фракции, содержащейся в пробирке № 4, получено значение 0,246. Для того чтобы сравнить теоретическую кривую, которая дает доли общего количества вещества, принятого за единицу, с экспериментальной кривой, показывающей значения экстинкции исходной навески (80 *мг*), необходимо

все вычисленные значения умножить на поправочный коэффициент:

$$\frac{\text{Экстинкция пробирки № 4}}{\text{Доля от общего количества в пробирке № 4}} = \frac{0,246}{0,272} = 0,904.$$

11. При сравнении значений, найденных теоретически, с графиком, полученным экспериментальным путем (рис. 401), можно видеть, что теоретическое значение для коэффициента распределения $K = 1{,}05$ полностью совпадает с экспериментальными даннымн. Таким образом, образец вещества не содержнт сколько-нибудь заметной примеси. Более точный анализ, который позволил бы определить следы загрязнений с таким же коэффициентом распределения, как у основного вещества, потребовал бы осуществления по крайней мере 50 переносов.

7.8. Применение противоточного распределения

В своей современной форме противоточное распределение является одним из наиболее эффективных методов разделения веществ в органической лаборатории. Автор настоящей главы не ставил перед собой задачи дать исчерпывающий обзор по его применению, однако уже из данных табл. 35 видно, какое широкое распространение получило противоточное распределение в настоящее время. Как видно из табл. 35, наибольшее при-

Таблица 35

Применение противоточного распределения

Соединение	Литература	Соединеие	Литература
Ароматические углеводороды	40, 59	определение молекулярного веса	70
азулены	115	Антибиотики	25, 26, 27
Жирные кислоты	10, 127	пенициллин	13, 15, 54
Жиры и масла	57, 127, 130, 163	стрептомицин	92, 93, 110, 116, 138, 142
Ароматические кислоты	74, 125	ксантомицин	137
Фенолы	62, 63, 81, 151	субтилин	24
Ароматические амины	61	грамицидин	17
Гетероциклические основания	63, 140	аифивин, бацитрацин	105
Алкалоиды	19, 20, 45, 55, 72, 73	Витамины	
Стерины	49, 133	биотин	23
Желчные кислоты	7	фолиевая кислота	122
Аминокислоты	42, 43, 51, 124, 149, 160	Ауксины	76
Пептиды	42, 85, 160	Серментогенин	33
окситоцин	94, 103	Птерины	121
вазопрессин	146	Гепарин	109, 161
адренокортикотропный гормон (АКТГ)	113	Нуклеотиды и пурины	11, 52, 53, 75
клупеин	51	Противомалярийные средства	39, 45, 141
определение молекулярного веса	17	Метаболиты лекарственных веществ	28, 47, 108, 123
Белки, инсулин	70	Продукты гидрирования угля	64
		Синтетические полимеры	48, 98

менение противоточное распределение получило в химии природных соединений и в биохимии. Однако метод, безусловно, перспективен для всех областей органической химии. О значении противоточного распределения в препаративном синтезе можно получить представление на примере работы Рудингера [124]. Очень показательно, что при помощи противоточного распределения удалось выделить инсулин. Никакие другие методы не позволили бы добиться результата, который был получен в этом случае. Поэтому все химики-органики должны владеть этим высокоэффективным методом разделения органических веществ.

8. ПРОТИВОТОЧНЫЕ КОЛОНКИ

При перфорации подвижной является только одна фаза — органический растворитель; вторая фаза в течение всего процесса остается неподвижной. В *противоточных колонках* обе фазы движутся навстречу друг другу. Этот вид экстрагирования напоминает фракционную перегонку. Обычно противоточные колонки применяют для концентрирования или очистки таких веществ, как антибиотики и витамины. В технологической практике принцип встречных потоков жидкости используют для выделения некоторых полупродуктов.

Теоретические основы процессов, происходящих в противоточных колонках, еще мало разработаны. В отличие от противоточного распределения основная трудность здесь заключается в том, что конструкция противоточной колонки не обеспечивает мгновенного установления равновесия между фазами. Поэтому в большинстве случаев приходится довольствоваться эмпирическими соотношениями.

Колонки могут работать по различным принципам. Разделяемое вещество либо сразу загружается в середину колонки и затем передвигается по ней в том или другом направлении в зависимости от значения коэффициента распределения, либо оно в течение всего процесса непрерывно вводится в середину колонки или в один из ее концов.

Первый случай при коэффициенте распределения K можно описать уравнением:

$$N = \frac{t(R_1 + R_2)Kr}{Kr + 1} - tR_2, \qquad (16)$$

где N — положение максимума концентрации вещества в момент времени t при скорости прохождения фаз R_1 и R_2 при соотношении объемов фаз, равном r. В зависимости от конструкции колонки процесс в большей или меньшей степени приближается к этому уравнению [2, 36].

Кривая, характеризующая распределение веществ в колонке, в большинстве случаев не имеет симметричной формы, характерной для теоретической кривой. Деформация экспериментальной кривой может быть вызвана при больших концентрациях вещества нелинейностью изотермы, а при небольших концентрациях — недостаточно быстрым установлением равновесия между фазами.

Если вещество непрерывно подается в середину колонки, можно подобрать такие условия для бинарной смеси, при которых разделенные компоненты будут выходить из колонки с противоположных концов.

Если вещество вводят непрерывно с одного конца колонки, то можно подобрать такие условия, при которых одна из составляющих смеси непрерывно удаляется из колонки на противоположном конце, в то время как

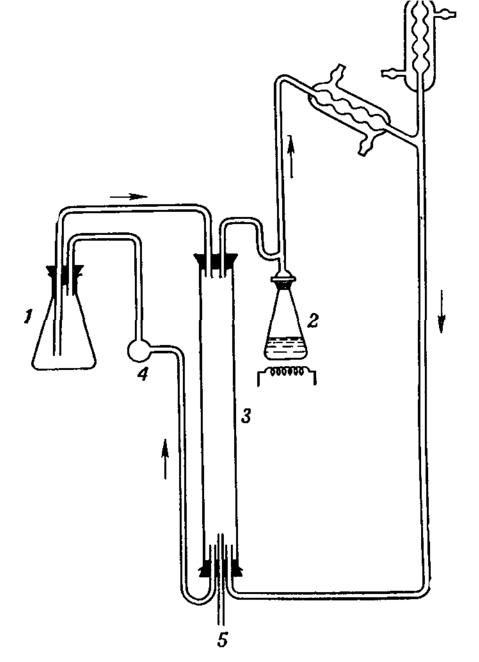


Рис. 402. Экстракционная колонка Кольфенбаха.

1 — емкость с водной фазой; 2 — перегонная колба с эфиром; 3 — колонка; 4 — насос; 5 — подача сжатого воздуха.

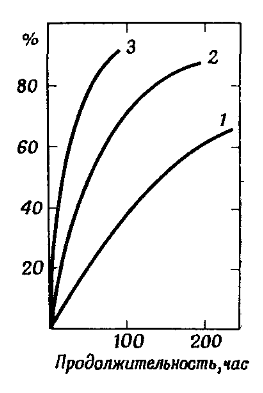


Рис. 403. Эффективность экстрагирования в перфораторе и в экстракционной колонке.

1 — перфоратор с подачей растворителя через пористую стеклянную пластинку; 2 — перфоратор с мешалкой; 3 — колонка Кольфенбаха.

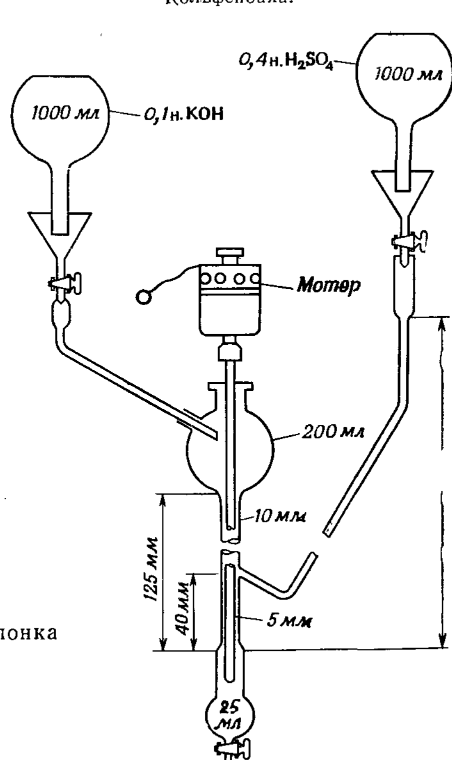


Рис. 404. Вращающаяся колонка Янтцена.

вторая составляющая возвращается с фазой, текущей в противоположном направлении, в исходную точку. Этот случай полностью аналогичен фракционной перегонке и поэтому не будет здесь подробно разбираться. Орошению жидкостных колонок посвящено большое число теоретических исследований, однако до сих пор рабочие условия для каждой конструкции колонки находят эмпирическим путем.

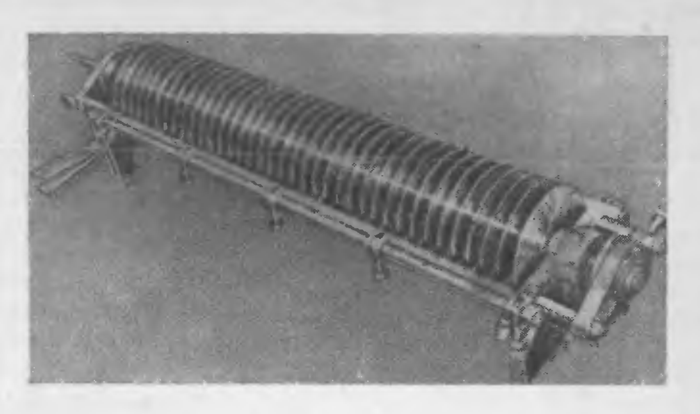


Рис. 405. Аппарат Сигнера.

Ниже приведены *основные типы конструкций* противоточных колонок.

1. Принцип действия *колонки Кольфенбаха* показан на рис. 402. В колонке находится избыток органического растворителя, который циркулирует посредством испарения и конденсации совершенно так же, как в перфораторе. Водная фаза подается сверху при помощи форсунки. В нижней части

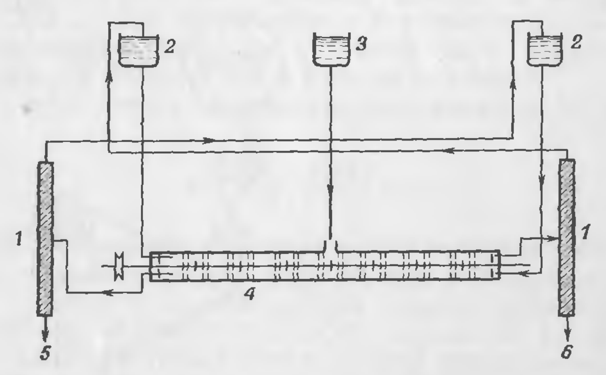


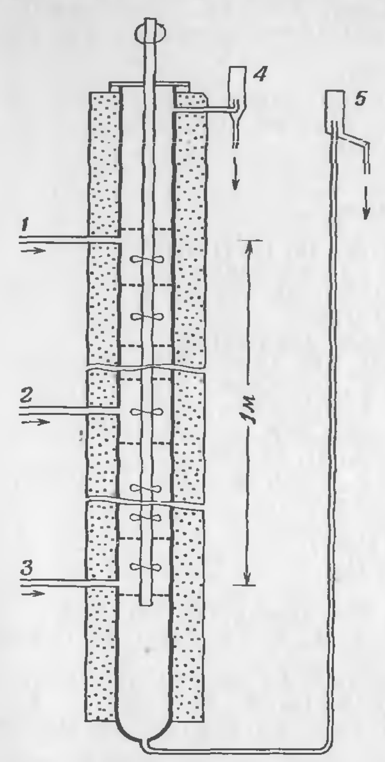
Рис. 406. Колонка Дика и Райса для непрерывного разделения терпенов в системе пентан — этиловый спирт.

1 — ректификационные колонки; *2* — емкости с растворителями; *3* — емкость с терпенами; *4* — колонка; *5* и *6* — разделенные фракции.

колонки водная фаза отделяется и возвращается насосом. На рис. 403 приведены кривые, характеризующие эффективность экстракции в обычном перфораторе с пластинкой из пористого стекла (кривая *1*), в перфораторе с интенсивным перемешиванием экстракционного объема (кривая *2*) и в противоточном экстракторе Кольфенбаха (кривая *3*) [87].

2. Наиболее тесный контакт обеих фаз, способствующий более быстрому установлению равновесия, достигается в случае *ротационных колонок*. Примером могут служить конструкции Янтцена (рис. 404), экстракционная батарея Сигнера (рис. 405), *колонки Дика и Райса* [147] (рис. 406) *и Корниша* [36] (рис. 407). Колонка Дика применялась для разделения терпеноидов, используемых в парфюмерии. На колонке Корниша концентрировали витамин Е. Эта колонка состояла из 210 отдельных камер смешения с мешалками и достигала в длину нескольких метров. Колонка работала с ограниченно смешивающимися фазами.

3. Современную, очень эффективную конструкцию колонки предложил Подбильняк [117]. Между двумя коаксиальными дисками уложена спираль (наподобие ленты в пишущей машинке) из нержавеющей стали, причем между отдельными витками остается пространство шириной около 3 *мм*. Длина такой спиральной камеры составляет около 3 *м*. Весь барабан вращается вокруг своей



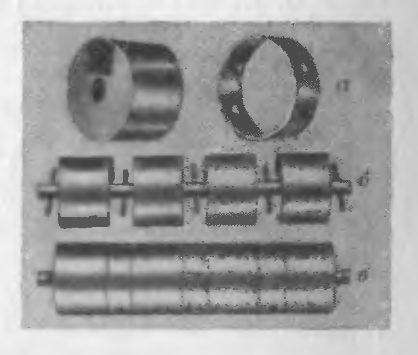


Рис. 407. Секционная экстракционная колонка с мешалками.
1 — подача тяжелой фазы; 2 — подача разделенной смеси; 3 — подача легкой фазы; 4 — отбор легкой фазы; 5 — отбор тяжелой фазы. *а*, *б* и *в* — конструкции секций и мешалок из нержавеющей стали.

оси со скоростью 1000—2000 *об/мин*. Если в нем находятся две фазы с разным удельным весом, то под действием центробежной силы более тяжелая фаза образует жидкую пленку по внешней стороне спирали и легкая фаза образует второй слой; в результате обе фазы имеют очень большую площадь соприкосновения по всей длине спирали. Ввод и слив фаз в полой оси и на концах спирали осуществляется таким образом, что при вращении барабана обе фазы движутся навстречу друг другу. Эффективность такой колонки велика и, согласно данным фирмы, составляет 30 теоретических тарелок. Первоначально колонка Подбильняка предназначалась для технологических целей, однако с неменьшим успехом ее можно использовать и в лаборатории.

4. Мартин и Синдж [97] при разделении ацетилированных аминокислот пользовались чехословацким прибором, работающим по принципу противоточной колонки. Прибор состоял из 40 соединенных между собой экстракционных камер с мешалками. В настоящее время этот сложный прибор

не применяется, что обусловлено введением в практику методов автоматического противоточного распределения и распределительной хроматографии.

ЛИТЕРАТУРА

Обзорные работы

1. Batt W. G., Alber H. R., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **13**, 127 (1941).
2. Craig L. C., Craig D., Technique of Organic Chemistry, vol. III, New York, 1950.
3. Golumbic C., Anal. Chem., **23**, 1210 (1951).
4. Šebesta K., Sbornik Chromatografie, str. 121, Praha, 1952.
5. Thorpes Dictionary of Applied Chemistry, vol. IV, New York, 1940.
6. Wehrli S., Helv. Chim. Acta, **20**, 927 (1937).

Оригинальные работы

7. Ahrens E. H., Craig L. C., Federat. Proc., **10**, 154 (1951).
8. Alber H. K., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **13**, 656 (1941).
9. Applezweig N., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **16**, 472 (1944).
10. Atchley W. A., J. Biol. Chem., **176**, 123 (1948).
11. Bacher J. E., Allen F. W., J. Biol. Chem., **188**, 59 (1951).
12. Barry G. T., Sato Y., Craig L. C., J. Biol. Chem., **174**, 209 (1948).
13. Barry G. T., Sato Y., Craig L. C., J. Biol. Chem., **174**, 221 (1948).
14. Barry G. T., Sato Y., Craig L. C., J. Biol. Chem., **188**, 299 (1951).
15. Bartels C. R., Dolliver M. A., J. Am. Chem. Soc., **72**, 11 (1950).
16. Barthel W. F., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **17**, 53 (1945).
17. Battersby A. R., Craig L. C., J. Am. Chem. Soc., **73**, 1887 (1951).
18. Beal G. D., Org. Syntheses, Coll. Vol. **I**, 539 (1941).
19. Beroza M., Anal. Chem., **22**, 1507 (1950).
20. Beroza M., J. Am. Chem. Soc., **73**, 3656 (1951).
21. Blount B. K., Mikrochemie, **19**, 162 (1936).
22. Bowden S. T., Analyst, **72**, 542 (1947).
23. Bowden J. P., Peterson W. H., J. Biol. Chem., **178**, 533 (1948).
24. Brink N. G., Mayfield J., Folkers K., J. Am. Chem. Soc., **73**, 330 (1951).
25. Brockmann H., Bauer K., Borchers I., Ber., **84**, 700 (1951).
26. Brockmann H., Grubhofer N., Naturwiss., **37**, 494 (1950).
27. Brockmann H., Grubhofer N., Kass W., Kalbe H., Ber., **84**, 260 (1951).
28. Brodie B., Baer J. E., Craig L. C., J. Biol. Chem., **188**, 567 (1951).
29. Brodie B. B., Udenfriend S., Dill W., J. Biol. Chem., **168**, 335 (1947).
30. Browning L., Mikrochem., **26**, 54 (1939).
31. Bush M. T., Densen P. M., Anal. Chem., **20**, 121 (1948).
32. Bush M. T., Goth A., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **16**, 528 (1944).
33. Callow R. K., Meilke R. D., Taylor D. A. H., Chem. and Ind., **1951**, 336.
34. Collander R., Acta Chem. Scand., **3**, 717 (1949).
35. Collander R., Acta Chem. Scand., **4**, 1085 (1950).
36. Cornish R. E., Archibald R. C. et al., Ind. Eng. Chem., **26**, 397 (1934).
37. Craig L. C., J. Biol. Chem., **155**, 519 (1944).
38. Craig L. C., Anal. Chem., **22**, 1347 (1950).
39. Craig L. C., Golumbic C., Mighton H. et al., J. Biol. Chem., **161**, 321 (1945).
40. Craig L. C., Golumbic C., Mighton H. et al., Science, **103**, 587 (1946).
41. Craig L. C., Gregory J. D., Barry G. T., J. Clin. Investig., **28**, 1014 (1949).
42. Craig L. C., Gregory J. D., Barry G. T., Cold Spring. Harbor Symp., **14**, 24 (1950).
43. Craig L. C., Hausmann W., Ahrens E. H., Harfenist E. J., Anal. Chem., **23**, 1236 (1951).
44. Craig L. C., Hogeboom G. H. et al., J. Biol. Chem., **168**, 665 (1947).
45. Craig L. C., Mighton H. et al., Anal Chem., **20**, 134 (1948).

46. Craig L. C., Post O. H., Anal. Chem., **21**, 500 (1949).
47. Crounse N. N., J. Org. Chem., **16**, 492 (1951).
48. Desreux V., Spiegels M. C., Bull. Soc. Chim. Belg., **59**, 476 (1950).
49. Engel L. L., Slaunwhite W. R. et al., J. Biol. Chem., **191**, 621 (1951).
50. Erdös J., Pollak L., Mikrochem., **19**, 245 (1936).
51. Felix K., Rauen H. et al., Z. Physiol. Chem., **286**, 199 (1950).
52. Flavin M., Graff S., J. Biol. Chem., **191**, 55 (1951).
53. Flavin M., Graff S., J. Biol. Chem., **192**, 485 (1951).
54. Fried J., White H. L., Wintersteiner O., J. Am. Chem. Soc., **71**, 3260 (1949).
55. Fried J., White H. L., Wintersteiner O., J. Am. Chem. Soc., **72**, 4621 (1950).
56. Friedrichs N., J. Am. Chem. Soc., **34**, 285 (1912).
57. Fugger J., Cannon J. A., J. Am. Oil Chemist Soc., **28**, 285 (1951).
58. Golumbic C., J. Am. Chem. Soc., **71**, 2627 (1949).
59. Golumbic C., Anal. Chem., **22**, 578 (1950).
60. Golumbic C., Anal. Chem., **23**, 1210 (1951).
61. Golumbic C., Goldbach G., J. Am. Chem. Soc., **73**, 3966 (1951).
62. Golumbic C., Orchin M., Weller S., J. Am. Chem. Soc., **71**, 2624 (1949).
63. Golumbic C., Orchin M., J. Am. Chem. Soc., **72**, 4145 (1950).
64. Golumbic C., Woolfolk E. O. et al., J. Am. Chem. Soc., **72**, 1939 (1950).
65. Gorbach G., Voratspflege u. Lebensmittelforsch., **3**, 272 (1940).
66. Green G. C., Chemical Age, London, **50**, 519 (1944).
67. Gregory J. D., Craig L. C., J. Biol. Chem., **172**, 839 (1948).
68. Gross P. M., Chem. Rev., **13**, 91 (1933).
69. Guinot H. M., Chassaing P., пат. США 2432519 (1948).
70. Harfenist E. J., Craig L. C., J. Am. Chem. Soc., **74**, 3083 (1952).
71. Harfenist E. J., Craig L. C., J. Am. Chem. Soc., **74**, 3087 (1952).
72. Hashimoto T. J., Pharm. Soc. Japan, **66**, 22 (1946).
73. Hellberg H., Pharm. Rev., **50**, 17, 33 (1951).
74. Hogeboom G. H., Craig L. C., J. Biol. Chem., **162**, 363 (1946).
75. Hogeboom G. H., Barry G. T., J. Biol. Chem., **176**, 935 (1948).
76. Holley R. W., Boyle F. P., Durfee H. K., Holley A., Arch. Biochem., **32**, 192 (1951).
77. Homolka J., Chem. listy, **47**, 278 (1953).
78. Hsiao S. C., Science, **107**, 24 (1948).
79. Hunter T. G., Nash A. W., J. Soc. Chem. Ind., London, **51**, 285 (1932).
80. Hunter T. G., Nash A. W., Ind. Eng. Chem., **27**, 836 (1935).
81. Husack R., Golumbic C., J. Am. Chem. Soc., **73**, 1567 (1951).
82. Chapman N., Hamett N., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **5**, 346 (1933).
83. Jantzen A., Dechema Monogr. V, № 48, B. 81, Berlin, 1932.
84. Jonnard R., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **16**, 61 (1944).
85. Kenner G. W., Chem. Ind., **1951**, 15.
86. Kies M. W., Davis P. L., J. Biol. Chem., **189**, 637 (1951).
87. Kolfenbach J. J., Kooi E. R. et al., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **16**, 473 (1944).
88. Kuhlmann A. G., Ztschr. Unters. Lebensmittel., **69**, 221 (1935).
89. Kuhlmann A. G., Gerschson.
90. Kutscher N., Steudel F., Z. Physiol. Chem., **39**, 474 (1903).
91. Lawrence N., Nature, **164** 536 (1949).
92. Leach B. E., De Vries V. H., Nelson H. A. et al., J. Am. Chem. Soc., **73**, 2797 (1951).
93. Leach B. E., Teeters C. M., J. Am. Chem. Soc., **73**, 2794 (1951).
94. Livermoore A. H., Du Vigneaud V., J. Biol. Chem., **180**, 365 (1949).
95. Mair B. J., Streiff A. J., J. Research Bur. Stand., **24**, 395 (1940).
96. Manske R. H. F., Can. J. Research, **B14**, 611 (1936).
97. Martin A. J. P., Synge R. L. M., Biochem. J., **35**, 91 (1941).
98. Marvel J. C., Richards C. S., Anal. Chem., **21**, 1480 (1949).
99. Matoušek L., Chem. listy, **47**, 83 (1953).
100. McKee R. H., Ind. Eng. Chem., **38**, 382 (1946).
101. Moore S., Chemist-Analyst, **19**, 23 (1930).
102. Morrison G. H., Anal. Chem., **22**, 1388 (1950).

103. Mueller J. M., Pierce J. G. et al., J. Biol. Chem., **191**, 309 (1951).
104. Neuberger A., Biochem. J., **32**, 1452 (1938).
105. Newton G. G. F., Abraham E. P., Biochem. J., **47**, 257 (1950).
106. Niederl J. B., J. Am. Chem. Soc., **51**, 474 (1929).
107. Nichols T. L., Anal. Chem., **22**, 915 (1950).
108. Novack L., Brodie B. B., J. Biol. Chem., **187**, 787 (1950).
109. O'Keefe A. E. et al., J. Am. Chem. Soc., **71**, 1517 (1949).
110. O'Keefe A. E., Dolliver M. A., Stiller T. E., J. Am. Chem. Soc., **71**, 2452 (1949).
111. Орехов А., Меньшикова Г., Ber., **65**, 234 (1932).
112. Orchin M., Golumbic C., J. Am. Chem. Soc., **71**, 4151 (1949).
113. Payne R. W., Raben M. S., Astwood E. B., J. Biol. Chem., **187**, 719 (1950).
114. Pearl I. A., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **16**, 62 (1944).
115. Plattner P., Heilbronner E., Weber S., Helv. chim. Acta, **32**, 574 (1949).
116. Plaut G. W., McCormack D. R., J. Am. Chem. Soc., **71**, 2264 (1949).
117. Podbielniak W. Y., пат. США 2003308 и 2004011 (1935).
118. Polansky T. S., Kinney C. R., Ind. Eng. Chem., **39**, 925 (1947).
119. Prausnitz P. H., Chem. Ztg., **63**, 185 (1939).
120. Rapp K. E., Wudmansee C. W., McHargue J. S., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **15**, 351 (1943).
121. Rauen H. M., Waldmann H., Z. physiol. Chem., **286**, 180 (1950).
122. Rauen H., Waldmann H., Experientia, **6**, 387 (1950).
123. Rosenkrantz H., Milhorat A. T. Farber M., J. Biol. Chem., **192**, 9 (1951).
124. Rudinger J., Chem. listy, **46**, 112 (1952).
125. Rudkin G. O., Nelson J. M., J. Am. Chem. Soc., **69**, 1470 (1947).
126. Salkin R., Kaye J. A., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **18**, 215 (1946).
127. Sato Y., Barry G. T., Craig L. C., J. Biol. Chem., **170**, 501 (1947).
128. Saunders K. W., Ind. Eng. Chem., **43**, 121 (1951).
129. Schmalfuss K., Chem. Fabrik, **2**, 161 (1936).
130. Scholfield C. R. et al., Am. Oil Chemist's Soc., **25**, 368 (1948).
131. Schöbel W., Pharm. Ztg., **75**, 56 (1930).
132. Schutze H. G., Quebedeaux W. A., Lochte H. L., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **10**, 675 (1938).
132a. Sheps M. C., Purdy R. H., Engel L. L., Oncley J. L., J. Biol. Chem., **235**, 3042 (1960).
133. Slaunwhite W. R., Engel L. L. et al., J. Biol. Chem., **191**, 627 (1951).
134. Smith E. L., Page J. E., J. Soc. Chem. Ind., London, **67**, 48 (1948).
135. Soxhlet N., Szombathy N., Dinglers Polytech. J., **232**, 461 (1879).
136. Stein W. H., Moore S., J. Biol. Chem., **176**, 337 (1948).
137. Stene N., Ark. Kemi. Miner., Geol., **A18**, No 18 (1944).
138. Swart E. A., J. Am. Chem. Soc., **71**, 2942 (1949).
139. Swart E. A., Lachevalier H. A., Waksmann S. A., J. Am Chem. Soc., **73**, 3253 (1951).
140. Tinker J. F., Brown G. B., J. Biol. Chem., **173**, 585 (1948).
141. Titus E., Craig L. C., Golumbic C. et al., J. Org. Chem., **13**, 39 (1948).
142. Titus E., Fried J., J. Biol. Chem., **168**, 393 (1947).
143. Titus E., Fried J., J. Biol. Chem., **174**, 57 (1948).
144. Treybal R. E., Ind. Eng. Chem., **43**, 79 (1951).
145. Tsai K. R., Fu Y., Anal. Chem., **21**, 818 (1949).
146. Turner R. A., Pierce J. G., Du Vigneaud V., J. Biol. Chem., **191**, 21 (1951).
147. Van Dyck J. D., Ruys A. H., Perfumery Essent. Oil Rec., **28**, 91 (1937).
148. Veler C. D., Thayer S., Doisy E. A., J. Biol. Chem., **87**, 357 (1930).
149. Velick S. F., Underfriend S., J. Biol. Chem., **190**, 721 (1951).
150. Wanatabe Y., Morikava I., J. Soc. Chem. Ind. Japan, **36**, 585B (1933).
151. Warshovsky E., Schantz E. J., Anal. Chem., **20**, 951 (1948).
152. Wayman M., Wright G. F., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **17**, 55 (1945).
153. Weinhardt A. E., Hixson A. N., Ind. Eng. Chem., **43**, 1676 (1951).

154. Weizmann C., Bergmann E. et al., J. Soc. Chem. Ind., London, **67**, 203 (1948).
155. Werkmann C. H., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **2**, 302 (1930).
155a. Wichterle O., Mikeš O., Chem. listy, **51**, 1570 (1957).
156. Widmark E. M. P., Biochem. Z., **179**, 263 (1926).
157. Williamson B., Craig L. C., J. Biol. Chem., **168**, 687 (1947).
158. Wilson W. C., Org. Syntheses, Coll. Vol. I, 277 (1941).
159. Wolley D. W., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **9**, 433 (1937).
160. Wolley D. W., J. Biol. Chem., **179**, 593 (1949).
161. Wolfrom M. L., Montgomery R. et al., J. Am. Chem. Soc., **72**, 5796 (1950).
162. Yabroff D. L., White E. R., Ind. Eng. Chem., **32**, 950 (1940).
163. Zilch K. T., Dutton J., Anal. Chem., **23**, 775 (1951).

ГЛАВА **XVII**

Распределительная хроматография

Б. КЕЙЛ

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

В то время как при адсорбционной хроматографии разделение веществ происходит за счет их большей или меньшей способности к адсорбции на порошкообразном адсорбенте, при распределительной хроматографии разделение осуществляется главным образом за счет различий коэффициентов распределения разделяемых веществ. Распределительная хроматография примыкает к методам экстракции, особенно к противоточной экстракции. Поэтому при рассмотрении этого метода будут использованы основные положения, приведенные в гл. XV и XVI.

При многоступенчатой экстракции (см. стр. 411) процесс установления равновесия в двухфазной системе чередуется с поступательным перемещением вещества по делительным воронкам. При этом разделяемые вещества, имеющие в данной системе фаз различные коэффициенты распределения, перемещаются по делительным воронкам с различной скоростью. Чем больше число переносов (т. е. число делительных воронок), тем эффективнее разделение. Однако с увеличением числа переносов увеличивается длительность всей операции. Для автоматизации процесса экстракции необходима сложная и дорогостоящая аппаратура. По сравнению с противоточной экстракцией метод распределительной хроматографии обладает тем преимуществом, что позволяет при значительно более простой аппаратуре добиться более эффективного разделения. В то же время распределительная хроматография имеет ряд специфических недостатков и ограниченную область применения. Поэтому противоточная экстракция и распределительная хроматография взаимно дополняют друг друга.

Рассмотрим сначала *два основных примера* осуществления распределительной хроматографии: на диатомите и на бумаге.

Диатомит представляет собой белый порошок, образованный чешуйками микроорганизмов. Чешуйки состоят из двуокиси кремния, пронизанной сетью пор и отверстиями. Удельная поверхность диатомита в 10—100 раз меньше удельной поверхности окиси алюминия, используемой в адсорбционной хроматографии. Взболтаем в делительной воронке воду с бутанолом до взаимного насыщения фаз. При смешивании 1 вес. ч. водной фазы, насыщенной бутанолом, с 2 вес. ч. диатомита последний сохраняет вид порошка. Вода задерживается в каналах и отверстиях чешуек в виде микроскопических капелек. Смоченный таким способом диатомит помещают в хроматографическую колонку (рис. 408, *а*) и добавляют из делительной воронки вторую фазу — влажный бутанол. Если на поверхность столбика диатомита поместить смесь двух окрашенных веществ с различными коэффициентами распределения в системе бутанол — вода (рис. 408, *б*)

и начать промывать колонку влажным бутанолом, то оба вещества начнут передвигаться по столбцу. Вещество с бо́льшим коэффициентом распределения в бутаноле будет опережать другое вещество (рис. 408, *в*), и в конце концов они полностью разделятся (см. также рис. 413).

Можно провести аналогию между этим процессом и противоточной экстракцией. Капля воды, находящаяся в порах диатомита, в первом приближении представляет собой миниатюрную делительную воронку с водной фазой. Второй фазой является протекающий бутанол. При равномерном потоке равновесие между обеими фазами непрерывно обновляется на

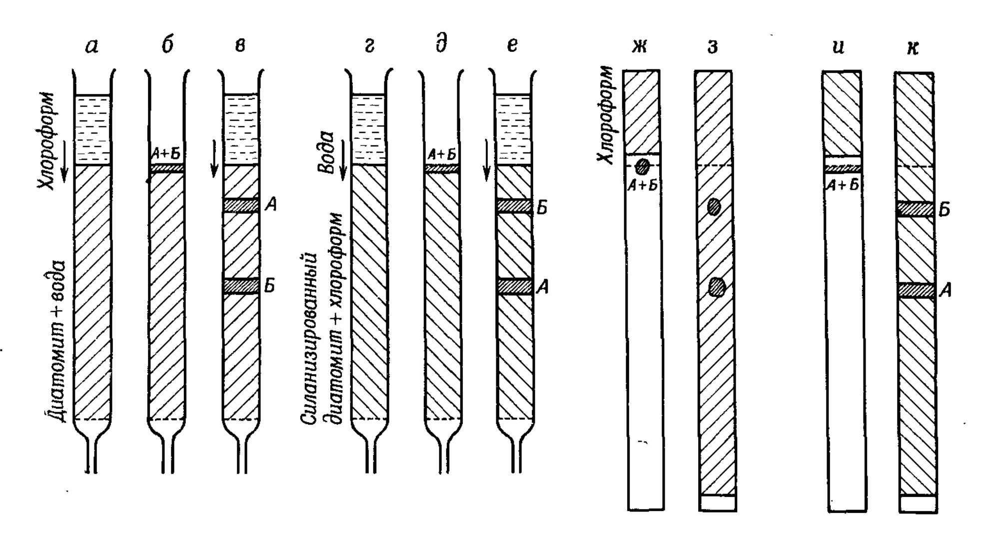


Рис. 408. Системы распределительной хроматографии.

а — *в* — хроматография с неподвижной водной фазой; *г* — *е* — хроматография с неподвижной органической фазой; *а*, *г* — приготовленная колонка; *б*, *д* — смесь разделяемых веществ на старте; *в*, *е* — процесс разделения веществ; *ж* — *к* — хроматография на полоске фильтровальной бумаги; *ж*, *з* — вещества нанесены в виде пятна; *и*, *к* — вещества нанесены в виде полосы.

каждой крупинке диатомита. Вещество в зависимости от его коэффициента распределения либо извлекается из водной фазы бутанолом и проходит через колонку быстрее, либо остается в воде; в последнем случае вещество продвигается по колонке медленно или вообще остается в верхней части столбца. Таким образом на колонке по всей ее длине устанавливается очень большое число равновесных состояний и имеет место огромное число переносов. Столбик диатомита выполняет ту же функцию, что и сложная аппаратура Крейга.

Диатомит или любая другая инертная среда для удерживания капелек воды называется *носителем*. Вода в описанном случае представляет собой неподвижную, а бутанол — подвижную фазу.

Силанизированная поверхность диатомитовых чешуек становится гидрофобной, т. е. не смачивается водой, но на ней достаточно прочно удерживаются капельки бутанола. Столбик такой хроматографической колонки (рис. 408, *г*), промываемый водой, представляет собой систему, в которой неподвижной фазой является бутанол, а подвижной — вода. Поэтому разделение веществ на такой колонке будет происходить в порядке, обратном вышеуказанному (см. рис. 408, *д*, *е*). Распределительная хроматография с подвижной гидрофильной и неподвижной гидрофобной фазами получила название *обращенной распределительной хроматографии*.

Существует большое число носителей, на которых можно закрепить одну из фаз. В одном из вариантов распределительной хроматографии носителем служит *полоска фильтровальной бумаги*. Фильтровальная бумага в основном состоит из целлюлозы. Влага может удерживаться волокнами целлюлозы и таким образом получают неподвижную фазу. При просачивании через полоску такой бумаги влажного бутанола создаются условия, аналогичные условиям распределительной хроматографии на диатомитной колонке. Если на полоску бумаги нанести раствор двух веществ в виде пятна (рис. 408, *ж*) или черты (рис. 408, *и*), то вещества будут вымываться передвигающимся бутанолом в соответствии с их коэффициентами распределения, причем многократно установится равновесие между неподвижной водой и протекающим бутанолом. В конце концов вещества полностью разделятся в виде пятен (рис. 408, *з*) или полос (рис. 408, *к*).

Фильтровальная бумага использовалась для разделения веществ еще до разработки принципов распределительной хроматографии. Различные авторы использовали бумагу для разделения красителей, основываясь на новаторской работе русского ботаника Цвета, который первый разделил красители растительного происхождения при помощи адсорбционной хроматографии. Однако этот метод основан преимущественно на явлениях адсорбции; обычно его называют *капиллярным анализом*.

В *тонкослойной хроматографии* удачно сочетаются преимущества хроматографии на бумаге и распределительной хроматографии на колонке с порошкообразным носителем. В этом случае носитель неподвижной фазы равномерным тонким слоем помещают на стеклянную пластинку. Пластинка одной гранью погружается в растворитель и удерживается в наклонном положении. Хроматографическое разделение происходит за счет всасывания растворителя тонким слоем носителя. Преимуществом этого метода является большая скорость, четкое разделение и возможность обнаружения пятен веществ такими средствами, которыми нельзя пользоваться в других вариантах распределительной хроматографии (серная кислота, термическое разложение, пары иода).

Метод распределительной хроматографии в настоящее время быстро развивается. Для достижения наиболее эффективного разделения веществ была проделана большая работа по подбору новых носителей и проверке огромного числа двухфазных жидких систем. Были разработаны различные комбинации распределительной хроматографии с адсорбционной и ионнообменной хроматографией, хемосорбцией, а также с методами, основанными на разделении веществ в электрическом поле. В настоящей главе рассматриваются только те процессы, в которых разделение происходит преимущественно за счет различия в коэффициентах распределения. Методы комбинирования распределительной хроматографии с перемещением веществ в электрическом поле, описаны в гл. XIX, посвященной электромиграции.

Прежде чем рассматривать основные принципы распределительной хроматографии, нужно точно определить некоторые понятия и названия. О значении терминов «*носитель*», «*неподвижная фаза*» и «*подвижная фаза*» уже говорилось. Процесс промывания хроматограммы растворителем — подвижной фазой — называется *проявлением хроматограммы*. Так как большинство разделяемых веществ бесцветны, был разработан ряд *способов обнаружения*, при помощи которых можно определить положение бесцветного вещества на хроматограмме. Проявленную фильтровальную бумагу с обнаруженными на ней пятнами веществ называют *бумажной хроматограммой*. Место, куда наносится раствор разделяемых веществ,

называется *стартовой линией*; границу между неподвижной и движущейся фазой называют *фронтом растворителя*.

Поскольку скорость перемещения данного вещества в условиях распределительной хроматографии является величиной постоянной и характеристической, были введены вспомогательные понятия *величин* R *и* R_f.

Величина R данного вещества представляет собой отношение расстояния, на которое полоса этого вещества переместилась по колонке за определенный промежуток времени (h_1) к расстоянию, пройденному за то же время фронтом растворителя (h_2) (рис. 409, *а*).

Величина R_f данного вещества представляет собой отношение расстояния от старта до пятна этого вещества в любой момент времени (h_3) к расстоянию, пройденному за то же время фронтом растворителя (h_4) (рис. 409, *б*).

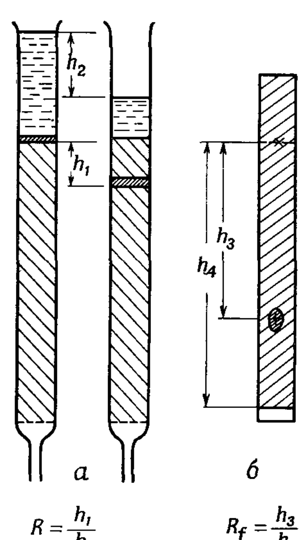


Рис. 409. Расчет величин R и R_f веществ.

а — для хроматографии на колонке; *б* — для хроматографии на бумаге.

Метод распределительной хроматографии на бумаге подробно рассмотрен в монографии чешских авторов под редакцией Хайса и Мацека [7а]. Поэтому в настоящей главе будут приведены лишь основные положения, касающиеся этого метода. Преимущественное использование в настоящей главе аминокислот в качестве примеров обусловлено специальностью автора и ни в коей мере не означает, что нельзя привести столь же наглядных примеров из других разделов органической химии.

2. ТЕОРИЯ РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Одним из решающих факторов, которые определяют поведение веществ при распределительной хроматографии на колонке или на бумаге, является их коэффициент распределения в данной системе фаз. Согласно закону Нернста, для определенного вещества и определенной системы фаз коэффициент распределения есть величина постоянная, не зависящая от концентрации вещества:

$$K = \frac{c_1}{c_2},$$

где K — коэффициент распределения, а c_1 и c_2 — молярные концентрации вещества в обеих фазах. Отклонения от этого закона рассматривались в гл. XVI (стр. 385).

Изотерма, отвечающая закону Нернста, представляет собой прямую линию; поэтому полоса вещества на распределительной хроматограмме имеет симметричную форму. Распределение вещества из-за диффузии описывается *кривой Гаусса* (см. рис. 410).

Тот факт, что распределение вещества на колонке описывается кривой Гаусса, указывает на общность законов, лежащих в основе распределительной хроматографии и противоточной экстракции (см., например, рис. 384 в разделе «Противоточное распределение»). Как в том, так и в другом методе эффективность разделения прямо пропорциональна числу переносов. Теоретически при распределительной хроматографии число перено-

сов должно быть равным числу удерживаемых на колонке капель неподвижной фазы, т. е. практически бесконечному числу. В действительности эффективность процесса гораздо меньше. Основные причины этого заключаются в неполном установлении равновесия, ограниченной «емкости» неподвижной фазы, диффузии, адсорбции веществ на носителе и т. д. В разделе, посвященном противоточному распределению, указывалось, что два переноса соответствуют одной теоретической тарелке при фракционной перегонке (см. стр. 219). Разделительная способность хроматографической колонки при распределительной хроматографии может быть выражена в тех

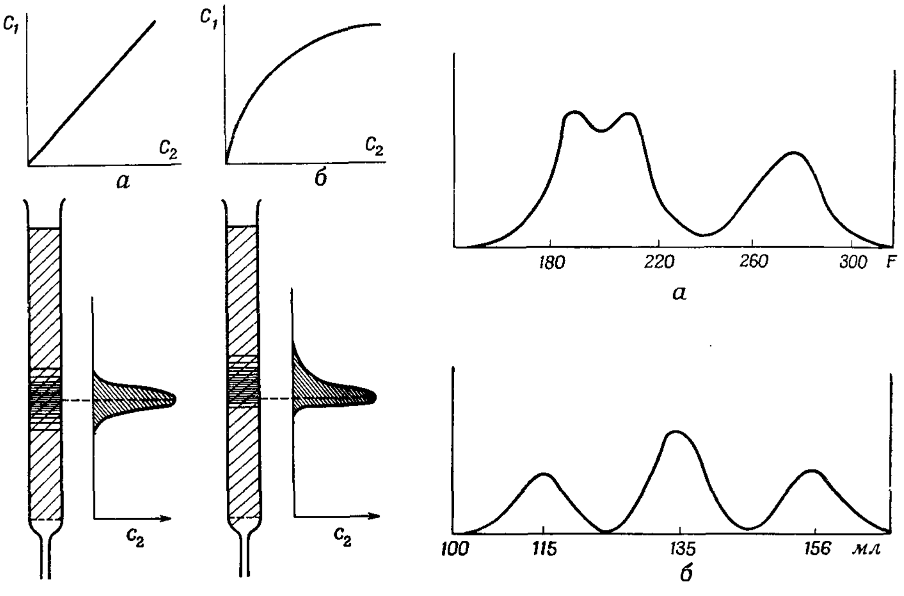


Рис. 410. Изотерма и форма зоны веществ при распределительной (*а*) и адсорбционной (*б*) хроматографии.

Рис. 411. Сравнение эффективности разделения при распределительной хроматографии и противоточном распределении.

а — противоточное распределение лейцина, изолейцина и фенилаланина после 1137 переносов [Anal. Chem., 23, 1242 (1951)]; *б* — хроматографирование фенилаланина, лейцина и изолейцина на колонке с крахмалом в системе *н*-бутанол + + метанол (1 : 1) [Ann. N. Y. Acad. Sci., 49, 266 (1948)].

же единицах. Можно провести аналогию между этой колонкой и ректификационной колонкой с полным орошением. Высоту, эквивалентную теоретической тарелке (ВЭТТ), можно вычислить по разности концентрации разделяемого вещества на различных уровнях колонки и по объемам подвижной и неподвижной фаз. ВЭТТ составляет порядка 0,002 *мм* [101]. Сопоставление с ректификационной колонкой (см., например, стр. 242) указывает на несравненно бо́льшую разделительную способность метода распределительной хроматографии по сравнению с ректификацией. Необходимо, однако, помнить, что этот расчет не учитывает всех перечисленных выше факторов, снижающих эффективность разделения. Процессы, протекающие на хроматографической колонке, на самом деле неизмеримо сложнее; до сих пор их не удается объяснить, пользуясь точными физико-химическими понятиями. Вместе с тем практические результаты, достигнутые в распределительной хроматографии, показывают, что по эффективности этот метод

сравним только с противоточным распределением с максимальным числом переносов. Сравним, например, графики, изображающие разделение фенилаланина, лейцина и изолейцина методом распределительной хроматографии на крахмале (рис. 411, *б*) [107] и разделение тех же веществ методом противоточного распределения после 1137 переносов (рис. 411, *а*) [41].

Воспроизводимость распределительной хроматографии сильно зависит от концентрации растворенного вещества (см. стр. 385). При низких концентрациях этим обстоятельством можно пренебречь, однако при более высоких концентрациях закон Нернста не соблюдается.

Изотерма, характеризующая состояние равновесия в двухфазной системе, при высоких концентрациях растворенного вещества перестает быть линейной и приобретает вид изотермы, характерной для адсорбционной хроматографии. Это, естественно, проявляется в изменении формы полосы, которая теперь уже не соответствует кривой Гаусса, а описывается кривой, «деформированной» в том или ином направлении. Здесь снова можно провести аналогию с противоточным распределением. Однако, если при противоточном распределении упомянутые аномалии ухудшают разделение лишь при очень высоких концентрациях (см., например, стр. 434, [124]), распределительная хроматография в этом отношении гораздо более чувствительна. В целом, сравнивая противоточное распределение, адсорбционную и распределительную хроматографию, можно сказать, что распределительная хроматография обладает наименьшей емкостью. В то время как для адсорбционных колонок оптимальное соотношение между веществом и адсорбентом составляет 1 : 30—1 : 100, для распределительной хроматографии это соотношение следует выбирать в интервале 1 : 1000—1 : 3000. Хроматография на бумаге характеризуется еще более низким значением этого отношения.

До сих пор при рассмотрении теории распределительной хроматографии пользовались зависимостями, характеризующими противоточное распределение и равновесное состояние двухфазной системы. Существует много доводов в пользу такой аналогии. Так, например, зная коэффициент распределения, можно рассчитать распределение вещества как при противоточном распределении, так и при распределительной хроматографии. В последнем случае зависимость между величиной R и коэффициентом распределения вещества на колонке с порошкообразным носителем может быть выражена уравнением [102]

$$R=\frac{A}{A_L+KA_S} \quad \text{или} \quad K=\frac{A}{RA_S}-\frac{A_L}{A_S},$$

где A — поперечное сечение колонки; A_L — часть поперечного сечения колонки, занятая подвижной фазой; A_S — часть поперечного сечения, занятая неподвижной фазой; K — коэффициент распределения данного вещества между неподвижной и подвижной фазами. Для проверки этого уравнения Мартин [102] сравнил величины коэффициентов распределения ацетилпролина и ацетилфенилаланина, измеренные непосредственно в данной системе фаз, с величинами, вычисленными при помощи значений R этих веществ, измеренных на колонке с силикагелем в той же системе растворителей (табл. 36).

В случае хроматографии на бумаге зависимость между коэффициентом распределения и величиной R_f (см. стр. 445) выражается уравнением:

$$K=\frac{A_L}{A_S}\left(\frac{1}{R_f}-1\right),$$

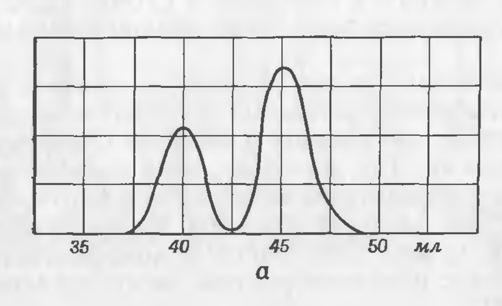
Таблица 36

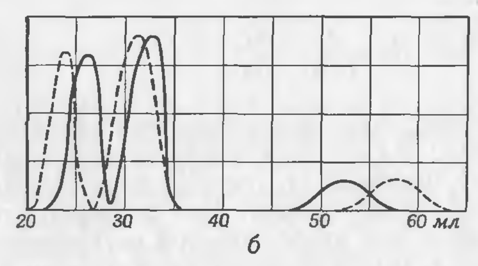
Зависимость между коэффициентом распределения и величиной R

Соединение	R	K	
		рассчитано	найдено
Ацетилпролин	0,37	9,4	9,5
Ацетилфенилаланин	1,07	1,4	1,3

где $\frac{A_L}{A_S}$ — отношение количеств подвижной фазы и фазы, закрепленной на бумаге. И в этом случае применимость уравнения можно доказать совпадением значений, полученных вычислением и измеренных непосредственно [13].

Несмотря на эти прямые доказательства того, что в основе распределительной хроматографии и противоточного распределения лежат одни и те же явления, существует ряд факторов, которые не укладываются в эту схему.





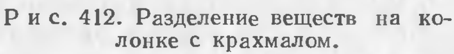


Рис. 412. Разделение веществ на колонке с крахмалом.

а — смесь глицина и аланина; *б* — смесь лейцина, фенилаланина и триптофана. ——— вода; — — — 0,1 н. соляная кислота.



Рис. 413. Разделение смесей аминокислот при помощи хроматографии на бумаге.

Главная причина заключается в том, что требование абсолютной инертности носителя, позволяющее рассматривать его как систему делительных воронок, никогда не выполняется. Носитель сам по себе, помимо

способности удерживать неподвижную фазу, обладает еще рядом физических и химических свойств, влияющих на протекание процесса. Из физических свойств наиболее важны величина поверхности и адсорбция, из химических — ионообмен и химическое взаимодействие носителя с разделяемым веществом.

Первоначально в качестве носителя был использован *силикагель* [58, 59]. Его основной недостаток — нежелательная адсорбция, вызывающая «размазывание» веществ по колонке и значительные потери. Аналогичное явление наблюдают иногда и при хроматографировании на бумаге. О путях преодоления этих недостатков будет сказано ниже. Теперь же рассмотрим случаи, когда адсорбция, наоборот, способствует разделению веществ. На *столбике крахмала* с закрепленной на нем водой при использовании бутанола в качестве подвижной фазы аланин хорошо отделяется от глицина. Судя по коэффициентам распределения этих веществ, рассматриваемый случай относится к категории распределительной хроматографии. Однако оказалось, что аланин также хорошо отделяется от глицина при промывании колонки не бутанолом, а водой (рис. 412, *а*) [16]. Аналогичное явление было обнаружено и в случае другой пары веществ — лейцина и фенилаланина (рис. 412, *б*) [16]. Даже замена воды 0,1 н. соляной кислотой не ухудшала разделения. Таким образом, в данном случае разделительная способность столбика крахмала в значительной степени обусловлена адсорбцией.

При хроматографировании на бумаге (рис. 413) также было замечено, что в качестве проявителя можно использовать не только растворители, не смешивающиеся с водой, но и водный ацетон, этанол и т. д. Некоторые авторы стремились объяснить это «высаливанием» органического растворителя с поверхности бумаги вследствие насыщения целлюлозы водой с последующим образованием двухфазной системы, аналогичной несмешивающейся системе концентрированного раствора сахара со спиртом или ацетоном. Однако ряд экспериментальных данных противоречит такому объяснению.

Часто при разделении наблюдается отчетливое влияние носителя на ионизированные вещества: носитель ведет себя как ионообменник. Этот эффект отмечается как в случае порошкообразных носителей, так и при применении фильтровальной бумаги.

Таким образом, вследствие влияния носителя на процесс разделения, помимо равновесия между жидкими фазами, сказывается и взаимодействие между жидкой фазой и твердым носителем (адсорбция, ионообмен). В зависимости от условий проведения опытов преобладающее влияние оказывает тот или другой вид равновесия, что в одних случаях ухудшает разделение, а в других — действует благоприятно.

3. ЗНАЧЕНИЕ ТЕОРИИ ПРИ ВЫБОРЕ УСЛОВИЙ ОПЫТА

Успех при осуществлении распределительной хроматографии зависит от *правильного выбора системы фаз, носителя, концентрации разделяемых веществ и метода обнаружения.*

В то время как при противоточном распределении выбирают такую систему фаз, чтобы среднее геометрическое коэффициентов распределения равнялось единице, при распределительной хроматографии для достиже-

ния оптимального разделения необходимо, чтобы разделяемые вещества лучше растворялись в неподвижной фазе. Вещества с коэффициентом распределения, близким к единице, при распределительной хроматографии вымываются с фронтом подвижной фазы. Рассмотрим обычный случай несмешивающихся гидрофобной и гидрофильной жидкостей. Гидрофильные вещества, коэффициент распределения которых значительно меньше единицы, лучше разделяются на носителе с неподвижной гидрофильной фазой и подвижной гидрофобной фазой. Напротив, вещества, коэффициент распределения которых больше единицы (лучше растворимы в гидрофобной фазе), можно успешно разделять на носителе с закрепленной гидрофобной фазой («обращенная» распределительная хроматография, см. стр. 443). Для разделения веществ с коэффициентом распределения, близким к единице, наиболее пригоден метод противоточного распределения. Схематически эти соотношения изображены на рис. 414.

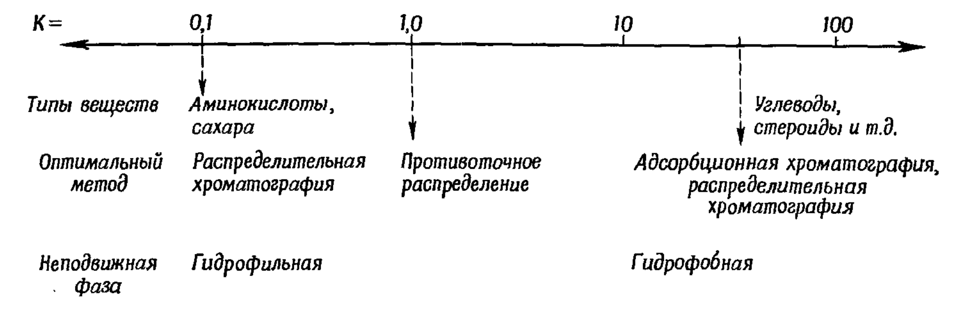


Рис. 414. Выбор оптимального метода разделения в зависимости от величины коэффициента распределения.

Как уже отмечалось выше, не существует носителя, который бы полностью отвечал требованию абсолютной инертности. Для удерживания гидрофильной фазы в качестве носителя наиболее широко применяют *силикагель, диатомит, крахмал и целлюлозу*. В случае гидрофобной неподвижной фазы носителями служат *силанизированный диатомит, каучук, ацетилированная или импрегнированная бумага и силиконовый полимер*. Все эти носители имеют значительную поверхность, поэтому полностью исключить адсорбцию не представляется возможным. Наибольшие затруднения возникают при приготовлении силикагеля, требующего очень точного соблюдения условий. Напротив, при использовании крахмала адсорбция в известной степени благоприятствует успешному разделению веществ на колонке. По имеющимся в настоящее время данным, наиболее инертным из перечисленных носителей является диатомит. Однако равномерная набивка колонки диатомитом и правильное проявление полос требует известного навыка. На фильтровальной бумаге часто отмечается нежелательное размазывание пятен, образование «хвостов», которые могут быть вызваны не только адсорбцией, но и ионизацией разделяемых веществ, присутствием одного из компонентов в слишком высокой концентрации или химическим изменением разделяемых веществ в процессе хроматографирования (гидролиз, окисление и т. д.)

Влияние адсорбции, мешающее разделению, часто удается устранить путем подбора способа приготовления носителя, оптимального зернения или системы фаз. Так, например, при промывании колонки с влажным силикагелем чистым хлороформом разделяемые вещества часто размазываются, в то время как при использовании хлороформа в смеси с несколь-

кими процентами спирта те же вещества разделяют достаточно четко. Добавление спирта часто оказывает такое же благоприятное влияние при хроматографии на бумаге, способствуя устранению «хвостов».

Иногда для устранения нежелательного эффекта адсорбции полезно заменить водную фазу *буфером с соответствующим pH*. Так как коэффициент распределения ионизирующихся веществ непосредственно зависит от pH, можно очень точно найти оптимальные условия разделения. Так, например, при разработке метода разделения динитрофенильных производных аминокислот на диатомите [90] был построен график зависимости

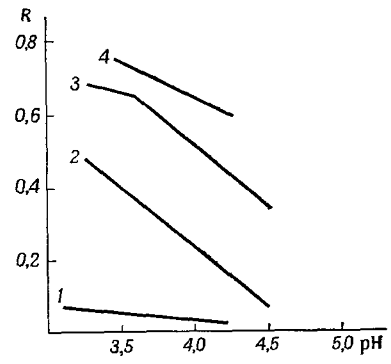


Рис. 415. Зависимость величины R динитрофенильных производных (ДНФ) аминокислот от pH колонки.

1 — ДНФ треонина; 2 — ДНФ глицина; 3 — ДНФ аланина; 4 — ДНФ фенилаланина.

относительных скоростей перемещения полос от pH неподвижной фазы, позволивший подобрать условия для успешного решения поставленной задачи (рис. 415). С другой стороны, внесение слишком больших количеств неорганических солей может иметь ряд нежелательных последствий.

Прежде всего соли сильно нарушают равновесие между фазами. Соли частично или полностью «высаливают» из гидрофильной фазы растворенную в ней гидрофобную фазу, что может отрицательно отразиться на дальнейшем ходе хроматографического процесса.

Далее, соли, также имеющие характеристические значения величин R или R_f, при своем перемещении по колонке или по бумаге вытесняют часть остальных веществ, уменьшая эффективность разделения. Кроме того, описан ряд случаев, когда присутствующие соли вызывали удвоение полос или пятен некоторых индивидуальных веществ [82, 96]. Наконец, соли могут мешать обнаружению компонентов смеси. Самое простое решение — совсем отказаться от использования солей. В качестве буферов вместо неорганических солей можно применять органические вещества, которые затем удаляют отгонкой. О таких летучих буферных системах более подробно сказано в главе, посвященной ионообменникам.

Если неорганические соли нельзя удалить перед хроматографированием электролитически, экстракцией и т. п., то их влияние можно уменьшить предварительным добавлением соответствующей соли непосредственно в систему фаз [114]. Так же как при противоточной экстракции, при распределительной хроматографии можно повысить эффективность разделения, если систему фаз насытить соответствующим веществом, которое переводит разделяемые вещества в одну из фаз (см. стр. 394). Речь

идет о добавках ароматических или высших алифатических кислот в случае разделения веществ основного характера [114] или, наоборот, аминов при разделении веществ кислотного характера.

Так как на взаимную растворимость фаз и на растворимость разделяемых веществ значительное влияние оказывает температура, в продолжение всего хода работы необходимо обеспечить *изотермические условия*. Небольшие изменения температуры могут вызвать колебания значений R или R_f или даже исказить всю хроматограмму из-за «обращения» фаз. Сравнительно мало чувствительны к изменениям температуры такие системы, как хлороформ — вода или фенол — вода. Наоборот, очень чувствительны системы коллидин — вода, эфир — вода и большинство тройных систем.

4. ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ НА КОЛОНКАХ

Хроматографические колонки в основном подобны колонкам, используемым в адсорбционной хроматографии (рис. 416, *а*). Для того чтобы обеспечить постоянную температуру, их снабжают рубашкой, в которую

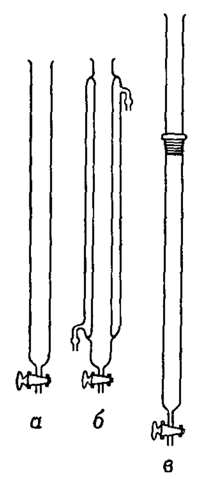


Рис. 416. Типы колонок для распределительной хроматографии.

а — обычная колонка; *б* — колонка с рубашкой для термостатирования; *в* — колонка для хроматографирования на крахмале.

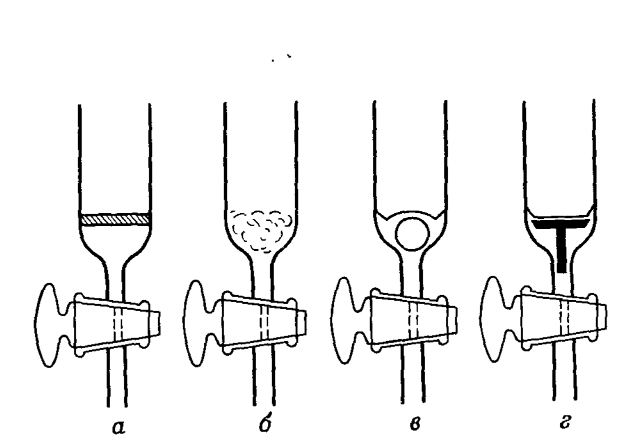


Рис. 417. Нижняя часть колонки.

а — пластинка из пористого стекла; *б* — комочек ваты; *в* — стеклянный шарик с фильтром; *г* — стеклянный гвоздик для микрофильтрования с фильтром.

подается вода из ультратермостата (рис. 416, *б*). В тех случаях, когда перед заполнением колонки носитель (например, крахмал) размешивают с растворителем до получения высокодисперсной разбавленной суспензии, в начальной стадии заполнения колонки пользуются вспомогательной трубкой, увеличивающей длину колонки (рис. 416, *в*). Конические трубки, рекомендуемые для адсорбционной хроматографии (см. стр. 354), в данном случае не используются, так как они затруднили бы определение значения R.

В нижней части колонки обычно помещают пластинку из пористого стекла, комок хлопчатобумажной или стеклянной ваты, стеклянный шарик

или стеклянный гвоздик с фильтром (рис. 417, *а*, *б*, *в*, *г*). При количественных определениях нельзя пользоваться ватой, так как некоторые вещества сильно адсорбируются на ней. Стеклянный фильтр также может быть источником получения неточных результатов.

Чистая целлюлоза как носитель неподвижной фазы имеет ряд преимуществ, которые полностью используются при хроматографии на бумаге. Однако «емкость» листа фильтровальной бумаги очень мала. Был предложен ряд способов, позволяющих использовать отличные свойства бумаги и для препаративной хроматографии.

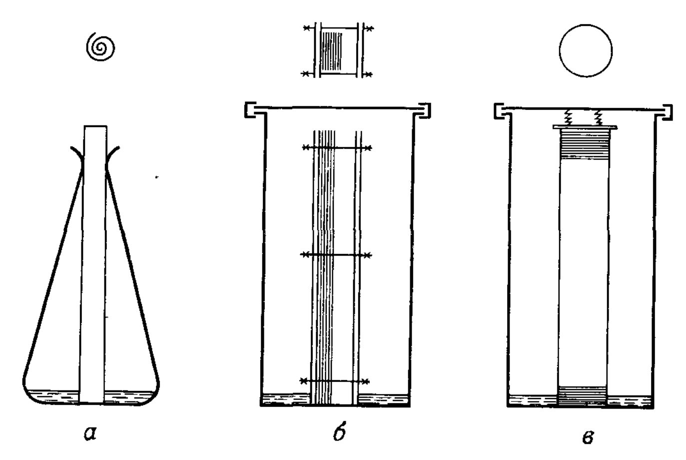


Рис. 418. Колонки из прессованной фильтровальной бумаги.

а — Фучика и Прохазки; *б* — «хроматопак»; *в* — «хроматопайл».

Фильтровальную бумагу размалывают и получающимся тонким порошком наполняют колонки (см. стр. 465). Эффективность разделения на такой колонке несколько ниже, чем при хроматографировании на листе фильтровальной бумаги.

Простое решение, осуществимое в каждой лаборатории, предложили Фучик и Прохазка [55]. Эти авторы проводят препаративную хроматографию на фильтровальной бумаге, свернутой в компактный цилиндр укрепленный в горле колбы Эрленмейера (рис. 418, *а*).

Другие способы под названием «*хроматопак*» и «*хроматопайл*» описаны в английской литературе [106, 131]. Их принципиальная схема изображена на рис. 418, *б*, *в*. В первом случае раствор вещества наносят в виде капель на стартовую линию большого числа полос фильтровальной бумаги. Затем полосы бумаги складывают вместе и стягивают при помощи специальных винтов. Таким образом получают столбик целлюлозы квадратного сечения, который опускают в резервуар с растворителем. После герметизации хроматограмму проявляют в направлении снизу вверх («*восходящая хроматография*», см. стр. 457). По второму способу столбик составляют из большого числа круглых листов фильтровальной бумаги, положенных друг на друга (рис. 418, *в*). Несколько таких фильтров импрегнируют раствором вещества, высушивают и помещают их в нижней части столбика на расстоянии около 2 *см* от нижнего края колонки. Всю колонку спрессовывают и помещают в резервуар с растворителем и обеспечивают насыщение атмосферы вокруг колонки парами растворителя. Когда растворитель достигает верхнего конца бумажного столбика, процесс хроматографиро-

вания прекращают и каждый фильтр обрабатывают отдельно. Процесс проявления на колонках такой конструкции очень длителен, поэтому обычно предпочитают все же хроматографию на порошкообразном носителе в стеклянной колонке. Нецелесообразно помещать столбик, собранный из круглых фильтров, в обычную стеклянную колонку, так как при этом трудно предотвратить протекание растворителя между бумажным столбиком и стенкой колонки.

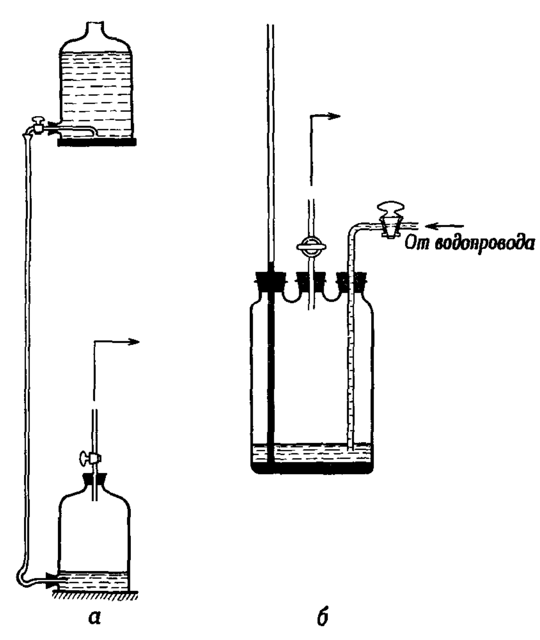


Рис. 419. Устройства для создания избыточного давления.

а — сообщающиеся сосуды для создания избыточного давления до 200 *мм рт. ст.*; *б* — склянка Вульфа с ртутью (выше 200 *мм рт. ст.*).

При хроматографировании на колонках с силикагелем или целлюлозой в большинстве случаев нет необходимости в применении избыточного давления. Напротив, колонки с диатомитом необходимо снабжать устройством для поддержания избыточного давления, чтобы скорость протекания фазы была достаточно велика. Для этой цели пригодны любые импровизированные лабораторные устройства, обеспечивающие постоянное избыточное давление порядка 0,2—0,5 *ати*. Обычно эта задача решается при помощи двух соединенных друг с другом *склянок Вульфа* с водой (рис. 419, *а*) с разностью уровней 2—3 *м* или *баллона* с инертным газом и предохранительным маностатом. Другое устройство, обеспечивающее постоянное давление в хроматографической колонке, изображено на рис. 419, *б*.

В настоящее время благодаря внедрению микронасосов аппаратурная сторона эксперимента, конечно, может быть решена совсем иначе. Хроматографические операции с микронасосами можно автоматизировать; этой теме будет отведено специальное место в главе, посвященной ионитам (стр. 554). Основные схемы и устройства, приведенные в этой главе (коллекторы, насосы, автоматические краны) можно использовать без больших изменений и для распределительной хроматографии.

5. ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ХРОМАТОГРАФИИ НА БУМАГЕ

5.1. Бумага и растворители

Несмотря на то что имеется много сортов фильтровальной бумаги для хроматографии, в лабораториях обычно используют три типа бумаги: бумага «Ватман» № 1 (тонкая для аналитического использования), № 3 (толстая для препаративных целей) и № 4 (более тонкая, чем № 1).

Само собой разумеется, что бумага должна быть абсолютно чистой. Брать бумагу в процессе ее подготовки к хроматографированию можно

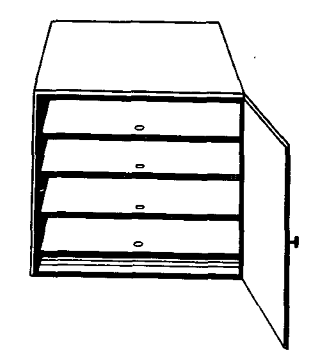


Рис. 420. Шкаф для хранения хроматографической бумаги в лаборатории.

только пинцетами или стерильными резиновыми «пальцами». Для хранения бумаги в лаборатории хорошо себя зарекомендовали деревянные или металлические шкафы, дверцы которых снабжены резиновым уплотнением (рис. 420).

Объем настоящей книги не позволяет перечислить все системы растворителей, нашедших применение для разделения различных групп веществ. Ниже приведены лишь основные принципы, которых нужно придерживаться при определении пригодности того или иного растворителя для хроматографии на бумаге.

1. Бинарные смеси более устойчивы, чем многокомпонентные смеси.

2. Низкокипящие растворители (эфир, метанол и т. д.) предъявляют гораздо более высокие требования к герметичности аппаратуры. Добиться постоянства содержания паров этих веществ в атмосфере хроматографической камеры часто бывает довольно трудно.

3. Система должна быть возможно менее чувствительной к изменениям температуры.

4. Растворитель не должен реагировать с разделяемыми веществами.

5. Эффективность разделения должна быть возможно большей; вещества не должны двигаться вместе с фронтом растворителя или оставаться на стартовой линии.

6. Влияние адсорбции должно быть сведено к минимуму.

7. Вязкость растворителя должна быть как можно ниже, чтобы скорость проявления была достаточно высокой. Этого можно добиться, работая при повышенной температуре.

8. Растворитель должен легко удаляться после хроматографирования.

9. Остатки растворителя, удерживаемые бумагой, не должны мешать обнаружению разделяемых веществ.

10. Растворитель для серийных работ должен быть легко доступным и дешевым, так как его регенерирование исключается, а расход, особенно при двумерной хроматографии, значителен.

Наиболее распространенными типами растворителей являются *спирты* (бутиловый, пропиловый, амиловый, тетрагидрофуриловый и т. д.), *карбоновые кислоты алифатического ряда* (уксусная, муравьиная, изомасляная), *фенолы* (фенол, крезолы) и *гетероциклические основания* (коллидин, лутидин, пиридин, хинолин). Реже применяются *сложные эфиры* (этилацетат), *простые эфиры и кетоны. Углеводороды* используют лишь в отдельных случаях.

Часто величины R_f разделяемых веществ имеют слишком низкие значения в определенном растворителе, но последний отвечает в то же время всем остальным требованиям, предъявляемым к системам (например, к моменту, когда фронт растворителя подходит к самому краю бумаги, наиболее подвижное пятно успевает переместиться лишь на расстояние, равное 10% пути растворителя, т. е. $R_f = 0{,}1$). В таких случаях эффективность разделения можно повысить, используя принцип проточного хроматографирования. Для обеспечения равномерного и быстрого стока растворителя к нижнему краю бумаги для хроматографирования пришивают полоску фильтровального картона, ваты или сложенной в несколько слоев фильтровальной бумаги. Растворителю дают возможность перетекать до тех пор, пока вещества, имевшие первоначально низкие значения R_f, разделятся по всей длине хроматограммы. Проточное хроматографирование может быть проведено в течение нескольких недель без заметного размывания пятен вследствие диффузии. Вычислить непосредственно значения R_f в этом случае, естественно, невозможно, так как неизвестен путь, пройденный фронтом растворителя. Значения R_f определяют косвенно, сравнивая перемещения пятен определяемых веществ с перемещением пятна вещества с известным значением R_f, хроматографируемого в тех же условиях. Аналогичного повышения эффективности разделения можно добиться многократным высушиванием и проявлением хроматограммы тем же растворителем.

Метод повторного проявления особенно удобен в тех случаях, когда смесь наряду с веществами с высоким значением R_f содержит большое количество компонентов с низкими значениями R_f, мало отличающимися друг от друга.

При вторичном проявлении растворитель сначала увлекает вещества с низкими значениями R_f, тогда как к веществам, переместившимся во время первого проявления на большее расстояние, фронт растворителя подойдет несколько позднее. Если при каждом проявлении не давать растворителю дойти до нижнего края бумаги, то все компоненты разделяемой смеси останутся на хроматограмме. После многократного проявления обычно достигают очень эффективного разделения (см. рис. 413). Для описанной методики характерно еще одно явление, улучшающее разделение. Так как растворитель при каждом последующем проявлении достигает верхней границы пятна раньше, чем нижней, пятно вещества при каждом проявлении сужается. Этот эффект особенно важен в тех случаях, когда после простого проявления пятна имеют вытянутую и нечеткую форму.

5.2. Оборудование

Значение R_f каждого вещества в значительной степени зависит от природы растворителя. Эту зависимость используют в варианте бумажной хроматографии, обычно называемом *двумерной хроматографией*. Раствор разделяемых веществ наносится на лист фильтровальной бумаги квадратной формы ближе к одному из углов, и затем хроматограмма проявляется в одном направлении (рис. 421, *а*). После высушивания хроматограмму

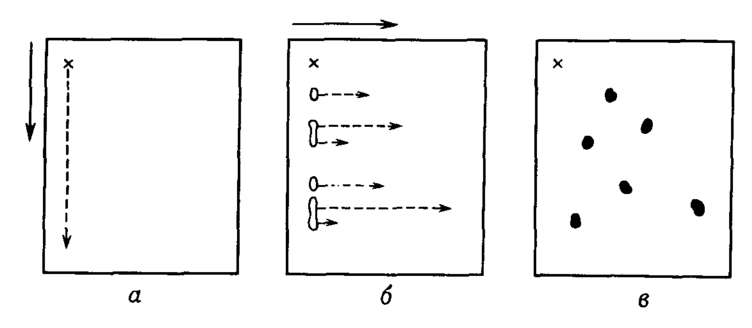


Рис. 421. Схема разделения смеси 6 веществ двумерной хроматографией.

а — проявление первым растворителем; *б* — проявление вторым растворителем в перпендикулярном направлении; *в* — готовая хроматограмма после обнаружения.

поворачивают на 90° и проявляют ее в другом направлении, перпендикулярном прежнему (рис. 421, *б*). Таким образом, на одной хроматограмме осуществляют разделение в двух системах растворителей, вследствие чего эффективность разделения значительно повышается (рис. 421, *в*).

Как *одномерная*, так и *двумерная* хроматография на бумаге могут быть осуществлены *нисходящим* или *восходящим* способом. В первом случае бумагу подвешивают (рис. 422, *а*), укрепляя верхний конец в кювете (лодочке) с растворителем. Во втором случае лист бумаги помещают в растворитель нижним концом (рис. 422, *б*).

К преимуществам нисходящего варианта относится более быстрое перемещение растворителя и возможность проведения хроматографирования в потоке растворителя.

Преимущество восходящей хроматографии состоит в том, что ее осуществление не требует специального оборудования и исключена опасность «перетекания» растворителя. Как только фронт растворителя подойдет к верхнему концу бумаги, хроматографирование само собой прекращается.

Для проведения обоих способов был предложен ряд приборов. Ниже описаны те из них, которые хорошо зарекомендовали себя на практике.

Для редко используемых систем растворителей или при выборе новых оптимальных условий разделения удобно использовать *обычные цилиндры с притертой крышкой*. В таком цилиндре можно осуществить как восходящую (рис. 423), так и нисходящую хроматографию (рис. 424). Если определенный растворитель используют для получения большой серии хроматограмм, то удобно пользоваться *хроматографическими камерами* (рис. 425). Это застекленные шкафы с каркасом из нержавеющей стали и с крышкой, снабженной каучуковым уплотнением. Обычно они снабжаются тремя лодочками, т. е. рассчитаны на шесть квадратных хроматограмм.

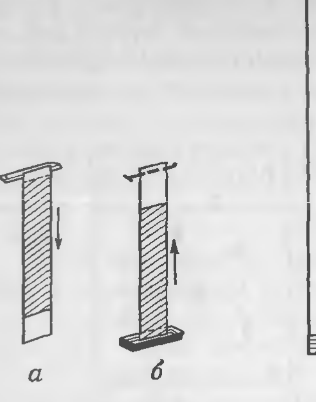


Рис. 422. Принцип хроматографии на бумаге.

а—нисходящая хроматография (бумага подвешена на кювете с растворителем); *б* — восходящая хроматография (бумага погружена в растворитель нижним концом).

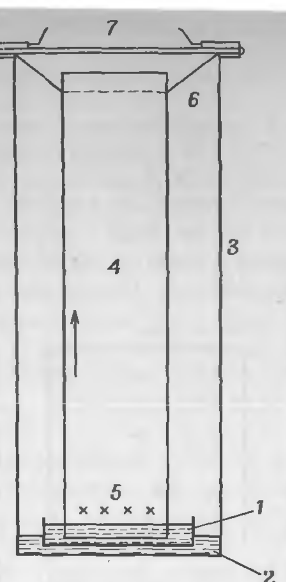


Рис. 423. Устройство для восходящей хроматографии.

1 — растворитель в чашке; *2* — водная фаза на дне цилиндра; *3* — цилиндр с притертой крышкой; *4* — хроматограмма с нанесенными образцами *5*; *6* — подвеска (нить), прикрепленная лейкопластырем к крышке; *7*—крышка (плоское стекло, герметизируемое вазелином).

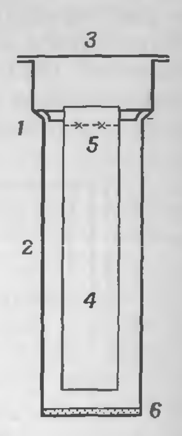
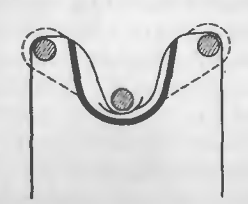


Рис. 424. Устройство для нисходящей хроматографии.

1 — лодочка с растворителем; *2*—цилиндр; *3*—крышка, герметизируемая вазелином; *4* — хроматограмма с нанесенным образцом *5*; *6* — водная фаза.



Рис. 425. Стандартный хроматографический шкаф с тремя лодочками.



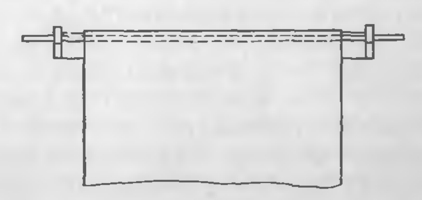


Рис. 426. Фиксирование двух хроматограмм в лодочке.

Лодочки можно изготовить из стеклянной трубки, винидура, алюминия, эмалированного железа или фарфора. В лодочке бумагу прижимают стеклянным бруском (см. рис. 426).

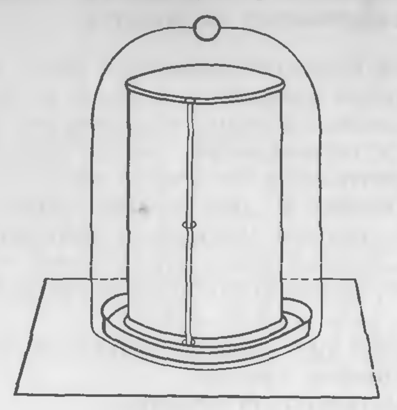


Рис. 427. Восходящая двумерная хроматография (самодельная аппаратура).

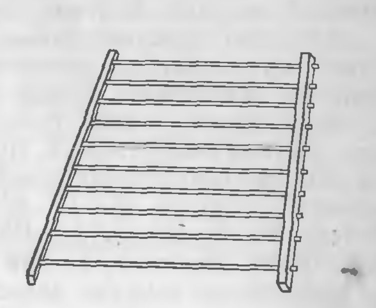


Рис. 428. Решетка для нанесения образцов на хроматограммы.

Простое устройство для осуществления восходящей двумерной хроматографии изображено на рис. 427. *Цилиндр*, сшитый из хроматографической бумаги, достаточно прочен, даже когда он смочен растворителем.

При нанесении растворов разделяемых веществ на бумагу в качестве подставки в простейшем случае может служить решетка из стеклянных палочек, вставленных в деревянные рейки (рис. 428). Более удобны столики для нанесения проб (рис. 429), снабженные приводом для подогреваемого сжатого воздуха. Хроматограмму предохраняют от загрязнений пластиной из плексигласа с продольным вырезом для нанесения проб. Нанесенную каплю сразу высушивают струей воздуха, подаваемого снизу.



Рис. 429. Столик для нанесения образцов.



Рис. 430. Пружинный зажим для мокрых хроматограмм.

Для того чтобы один экспериментатор мог легко обрабатывать мокрые хроматограммы, свисающие по обеим сторонам лодочки в хроматографической камере, полезно иметь под рукой деревянный *штатив*, на который подвешивают вынутую из камеры лодочку с висящими на ней хроматограммами. Нижние концы хроматограмм закрепляют *пружинным зажимом* (рис. 430), при помощи которого хроматограммы вынимают из лодочки. Сушить хроматограммы можно *под тягой* или в *сушильных шкафах* с подачей горячего воздуха.

6. ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ ОБНАРУЖЕНИЯ

6.1. Обнаружение при хроматографировании на колонках

Успех любой хроматографической операции зависит от того, с какой точностью мы можем наблюдать за ходом разделения веществ на хроматографической колонке. Поэтому применяемый метод обнаружения должен быть достаточно чувствительным. Чувствительный метод обнаружения позволяет осуществить разделение ничтожных количеств веществ и дает возможность обнаружить следы примесей и загрязнений. Кроме того, метод обнаружения должен быть достаточно удобным и занимать мало времени. Методы обнаружения, применяемые при препаративной хроматографии, должны позволять осуществить выделение отдельных составляющих в неизмененном виде.

Методы обнаружения, применяемые при распределительной хроматографии, можно разделить на три основные группы:

1. Наблюдение веществ непосредственно на колонке.
2. Регистрация веществ непосредственно после выхода из колонки.
3. Определение веществ в отобранных фракциях элюата.

1. *Обнаружение вещества непосредственно на столбике носителя* представляет собой наиболее простой и удобный метод. Если сами вещества окрашены, как, например, динитрофенильные производные аминокислот или органические красители, то их наблюдение не представляет никаких затруднений, так как в настоящее время применяют только бесцветные носители. Так же как и при адсорбционной хроматографии, наблюдение можно вести *в ультрафиолетовом свете*. Однако необходимо иметь в виду, что флуоресценция иногда может быть вызвана присутствующими загрязнениями, в то время как сами разделяемые вещества остаются невидимыми.

Вещества кислого характера можно обнаружить на столбике следующим образом: перед хроматографированием носитель пропитывают небольшим количеством подходящего *индикатора*. Зоны органических кислот обнаруживают, например, на колонках с силикагелем; импрегнированных метиловым оранжевым, в виде цветных полос [102]. Этот способ обнаружения имеет, однако, тот недостаток, что трудно найти такой индикатор, который постепенно не вымывался бы подвижной фазой. Другим затруднением является смещение точки перехода индикатора, вызванное его адсорбцией на носителе. Поэтому вместо метилового оранжевого были предложены некоторые природные [50] и синтетические красители [99].

Если целью опыта является определение значений R и нет необходимости в выделении разделяемых веществ, то обнаружить зоны на столбике можно при помощи любой цветной реакции. Так, полосы аминокислот на колонке с крахмалом можно обнаружить, смочив столбик эфирным раствором нингидрина с последующим нагреванием всей колонки. При этом зоны аминокислот проявляются в виде интенсивных фиолетовых полос [133].

2. Существует несколько способов *регистрации веществ в момент их выхода из колонки*. Для веществ кислого характера можно использовать цветную реакцию с *индикатором*. Для этого в элюат, вытекающий из колонки, помещают капилляр, через который тонкой струйкой подается раствор индикатора [78]. Имеются и более эффективные методы, не вызывающие загрязнения элюата. Например, элюат по выходе из колонки направляют в микрокювету, где его непрерывно анализируют *потенцио-*

метрическим [83], *рефрактометрическим* или *интерферометрическим методами* [74]. Однако чувствительность измерения в этом случае примерно в 100—200 раз ниже, чем чувствительность колориметрического метода

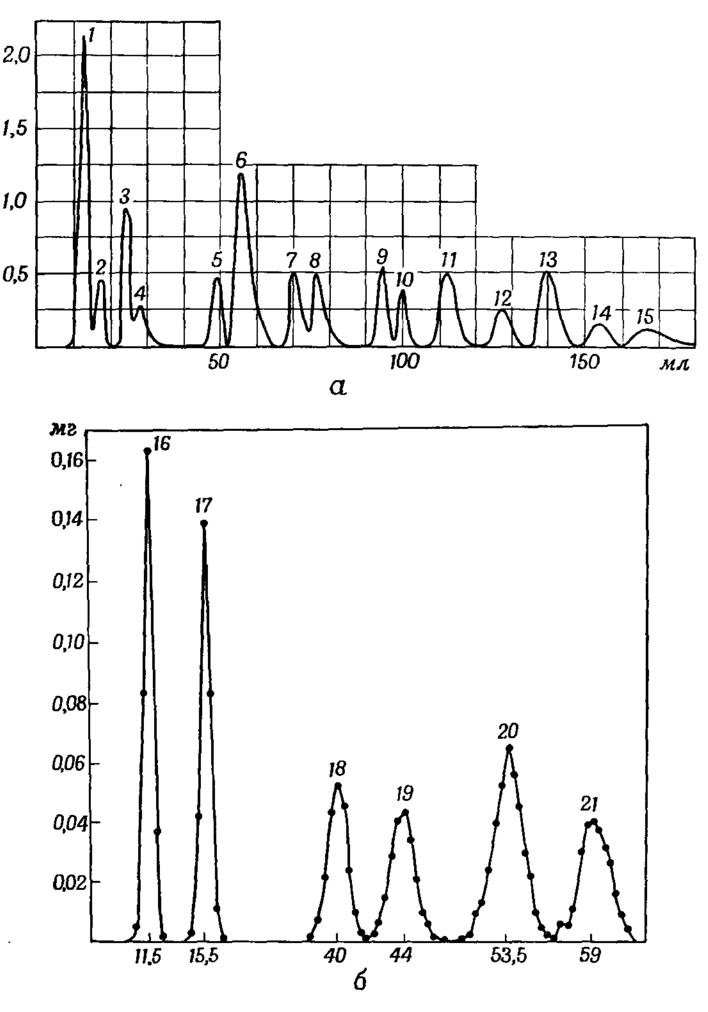


Рис. 431. Запись выхода веществ из хроматографической колонки.

а — разделение аминокислот на колонке с крахмалом (колориметрия с нингидрииом); *б* — разделение компонентов нуклеиновых кислот (спектрофотометрня в ультрафнолетовой области).

1 — лейцин + изолейцин; *2* — феннлалаиин; *3* — валин; *4* — тирозин + + метионни; *5* — пролии; *6* — аланин + глутамнновая кислота; *7* — треонин; *8* — аспарагиновая кислота; *9* — сернн; *10* — глицин; *11* — аммнак; *12* — аргинин; *13* — лизин; *14* — гистидин; *15* — цистин; *16* — тимни; *17* — урацил; *18* — цитозин; *19* — аденин; *20* — гуанин; *21* — гипоксантнн.

обнаружения при помощи нингидрина. Описан также метод обнаружения, основанный на измерении *диэлектрических проницаемостей* хроматографируемых веществ [93].

3. Наиболее распространенный метод контроля заключается *в отборе точно отмеренных фракций фильтрата с последующим анализом каждой*

пробы. В подавляющем большинстве случаев анализ проводят одним из следующих методов:

А. Прямым взвешиванием остатка после упаривания (только для больших препаративных колонок).

Б. Ацидометрическим или алкалиметрическим титрованием.

В. Спектрофотометрированием в ультрафиолетовой области.

Г. Колориметрированием (в большинстве случаев сопровождается разрушением разделяемых веществ).

Д. Биологическими испытаниями.

Е. Полярографией.

Ж. Поляриметрией, рефрактометрией, интерферометрией.

З. Измерением радиоактивности (если в разделяемые вещества введены радиоактивные метки).

И. Концентрированием части фильтрата с последующим хроматографированием на бумаге или электрофорезом на бумаге (один из лучших методов).

К. Химическими превращениями с последующим исследованием продуктов реакции (например, гидролиз пептидов, полисахаридов и т. д. и хроматографирование продуктов гидролиза на бумаге) *.

Поскольку расстояния между зонами хроматографируемых веществ часто очень невелики, эффективность разделения тем выше, чем меньше отбираемые объемы элюата. При таком тонком фракционировании иногда приходится анализировать колориметрически несколько сот фракций. Графически такое разделение изображено на рис. 431.

6.2. Обнаружение при хроматографировании на бумаге

Обнаружение веществ на бумажных хроматограммах можно осуществить двумя способами. По первому способу хроматограмму после проявления разрезают на поперечные полосы и каждую из полос анализируют отдельно (см. стр. 477). По второму способу пятна веществ обнаруживают обработкой всей хроматограммы. Последний способ более употребителен.

Окрашенные вещества в большинстве случаев можно обнаружить на хроматограмме визуально. Если эти вещества присутствуют в виде следов и при нормальном освещении плохо заметны, то их в некоторых случаях удается обнаружить при освещении *ультрафиолетовой лампой*. В ультрафиолетовом свете ряд бесцветных веществ обнаруживает характерную *флуоресценцию* или *абсорбцию*.

Получение окрашенных или флуоресцирующих производных является наиболее распространенным способом обнаружения бесцветных веществ. Однако в большинстве случаев хроматографируемые вещества при этом разрушаются. Проявитель для обнаружения может быть применен в виде *газа* (хлор и т. д.), *пара* или *жидкости*.

Очень часто проявленную хроматограмму смачивают раствором реактива в растворителе, не смывающем пятна с бумаги. Так, например, аминокислоты лучше всего обнаруживать, погружая лист бумаги в раствор

---

* Одним из наиболее удобных и эффективных методов контроля является тонкослойная хроматография отдельных фракций элюата. Основные преимущества этого метода состоят в следующем; а) быстрота; б) высокая разрешающая сила; в) возможность применения очень чувствительных «разрушающих» способов обнаружения; г) возможность осуществления контрольного хроматографирования на тех же материалах и в тех же системах, которые применяют для хроматографического разделения на колонке.— *Прим. ред.*

нингидрина в безводном ацетоне. Если же использование такой простой методики по тем или иным причинам не представляется возможным, то раствор реактива наносят на хроматограмму в виде мелкодисперсного тумана. Существует ряд специальных пульверизаторов, разбрызгивающих раствор при помощи сжатого воздуха (рис. 432).

Реактивы для разбрызгивания целесообразно растворять не в воде, а в органических растворителях. Водные растворы часто придают хроматограмме «рябой» вид, что затрудняет обнаружение веществ, присутствующих в виде следов. Это иногда удается устранить добавлением к водному раствору реактива нескольких процентов летучего растворителя. Правильное обрызгивание бумаги требует навыка. Бумага должна намокнуть равномерно с обеих сторон и стать прозрачной. Раствор реактива не должен образовывать на бумаге «луж», так как при этом размываются контуры пятен.

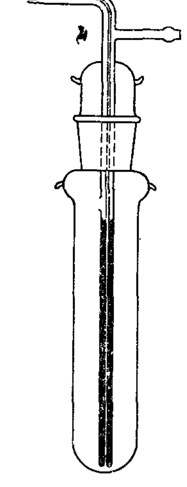


Рис. 432. Пульверизатор.

Иногда можно комбинировать несколько методов обнаружения на одной хроматограмме и получить таким образом информацию одновременно о нескольких классах веществ. В качестве примера рассмотрим случай расшифровки двумерной хроматограммы гидролизата фермента (молекула которого построена из нескольких α-аминокислот и одной N-диметиламинокислоты) с простетической группой, обладающей характеристической флуоресценцией в ультрафиолетовом свете.

Рассмотрение двумерной хроматограммы в ультрафиолетовом свете дает возможность по флуоресценции определить положение пятна, отвечающего простетической группе (рис. 433, *а*). Затем бумагу смачивают спиртовым раствором орцина, к которому добавлена разбавленная серная кислота, и нагревают ее. Серная кислота разлагает целлюлозу бумаги, а орцин взаимодействует с продуктами гидролиза. Бумага окраши-

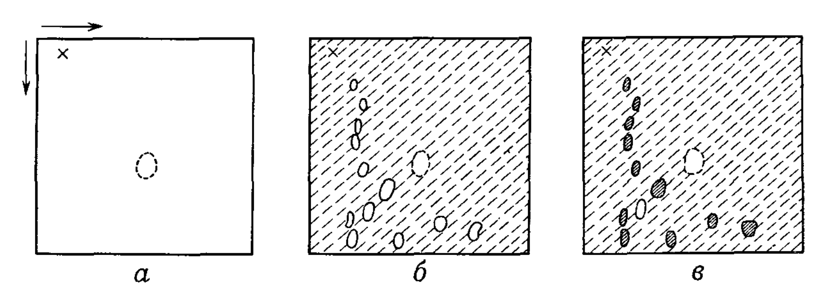


Рис. 433. Комбинированное обнаружение веществ на двумерной хроматограмме.

а — в ультрафиолетовом свете; *б* — при помощи орцина и серной кислоты; *в* — при помощи нингидрина (темные пятна) — α-аминокислоты; белые пятна — ω-аминокислоты; заштрихованные пятна — флуоресценция).

вается равномерно в коричневый цвет. Только в местах, где находятся пятна каких-либо буферных веществ, т. е. всех биполярных соединений, гидролиза целлюлозы не происходит [116]. Поэтому в таких местах бумага останется бесцветной (рис. 433, *б*). Тем самым определяется положение пятен всех аминокислот. Если затем эту хроматограмму обработать нингидрином и нагреть, то нингидрин со всеми присутствующими α-аминокислотами образует интенсивное фиолетовое окрашивание (рис. 433, *в*), в то время как пятно N-диметиламинокислоты не окрасится.

Чувствительность методов обнаружения, основанных на получении окрашенных пятен, в большинстве случаев значительна. Для открытия ряда веществ достаточны количества порядка нескольких микрограмм. Еще большей чувствительностью обладают методы, основанные на измерении *радиоактивности* [88].

Очень элегантный метод был разработан для обнаружения веществ, которые тормозят или, наоборот, стимулируют *рост микроорганизмов*. Хроматограмму с невидимыми пятнами прикладывают к агаровой плите, содержащей среды с привитыми микроорганизмами, и оставляют на некоторое время. В местах, где на хроматограмме присутствуют вещества, стимулирующие рост, возникают непросвечивающие пятна, образованные колонией растущих микробов; в тех местах, где находятся вещества, тормозящие рост (антибиотики и т. д.), наоборот, возникает пятно чистого агара на затемненном фоне.

7. ТЕХНИКА РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

7.1. Колонки с силикагелем

Порошкообразный силикагель для распределительной хроматографии приготовляют обработкой разбавленного жидкого стекла соляной кислотой. Можно пользоваться либо продажным препаратом, либо силикагелем, приготовленным в лаборатории. Активность каждой новой партии силикагеля следует проверять при помощи какого-нибудь окрашенного стандартного вещества.

Сырьем для получения силикагеля служит обычное жидкое стекло. Его разбавляют так, чтобы плотность раствора была 1,19, помещают в толстостенный сосуд и охлаждают до 5° на ледяной бане. При интенсивном перемешивании приливают порциями концентрированную соляную кислоту так, чтобы температура не превышала 5°. Выделившаяся кремневая кислота образует сначала жидкую, затем густую массу, и перемешивание все затрудняется. Все сгустки следует тщательно размешать. При последующем приливании соляной кислоты вся масса постепенно опять разжижается. После достижения кислой реакции (по тимоловой сини) перемешивание продолжают, и через некоторое время кислая реакция опять исчезает. Добавляя соляную кислоту небольшими порциями, добиваются устойчивой кислой реакции. Вплоть до этой стадии температуру нужно постоянно удерживать на уровне, не превышающем 5° (внешним охлаждением или периодическим добавлением кусков льда прямо в реакционную смесь).

После отстаивания в течение 3 *час* при нормальной температуре осадок фильтруют на воронке Бюхнера так, чтобы на поверхности фильтруемого продукта не образовалось трещин. Затем осадок тщательно промывают 8—10-кратным количеством дистиллированной воды.

Осадок суспендируют в избытке 0,2 н. HCl и, время от времени перемешивая, оставляют суспензию на 2—3 дня. Эта стадия приготовления очень сильно отражается на адсорбционных свойствах конечного продукта. Приведенные условия для «созревания» силикагеля найдены эмпирически и многократно подтверждены практикой.

После фильтрования на воронке Бюхнера силикагель очень тщательно промывают 20-кратным количеством дистиллированной воды. Продукт рассыпают тонким слоем и сушат сначала при нормальной температуре, а затем при 110° в сушильном шкафу. Силикагель хранят в хорошо закрытых бутылях с притертой пробкой.

Если силикагель предназначен для распределительной хроматографии органических кислот, процесс разделения которых контролируют по изменению окраски индикатора, то раствор последнего добавляют при приготовлении силикагеля прямо к разбавленному жидкому стеклу, чтобы весь раствор был слабо окрашен.

На значение R разделяемых веществ большое влияние оказывает также величина зернения. В лаборатории автора лучше всего зарекомендовал себя силикагель, который проходил через сито с 3600 отверстиями на 1 *см*². Два препарата силикагеля, приготовленные из двух разных образцов жидкого стекла по одной и той же методике, могут при одинаковой величине зерна характеризоваться разными значениями R. Поэтому перед разделением неизвестных соединений необходимо провести стандартизацию силикагеля при помощи известных веществ.

Непосредственно перед хроматографированием обе фазы — подвижную и неподвижную — взаимно насыщают, встряхивая их в делительной воронке. Неподвижную фазу затем приливают к отвешенному количеству силикагеля и тщательно перемешивают (не менее 10 *мин* растирают в стакане пробиркой). После этого силикагель суспендируют в подвижной фазе и суспензию заливают в колонку. 3 *г* осевшего силикагеля с 1,6 *мл* неподвижной фазы в колонке с внутренним диаметром около 10 *мм* образуют столбик высотой 10—12 *см*. Столбик никогда не должен высыхать.

7.2. Колонки с крахмалом

Продажный *картофельный крахмал* необходимо промыть и высушить. Если крахмал предназначается для проведения количественного хроматографического микроанализа, то при его приготовлении необходимо строго придерживаться методики, описанной в литературе [108, 109]. Крахмал осаждается медленнее силикагеля и при осаждении образует две зоны, которые хорошо заметны при освещении колонки с противоположной стороны электрической лампочкой. Растворитель проходит через колонки с крахмалом медленно, поэтому в большинстве случаев необходимо пользоваться устройством для создания избыточного давления. Об адсорбционных свойствах крахмала уже упоминалось в начале настоящей главы (стр. 449).

7.3. Колонки с целлюлозой

В качестве носителя неподвижной фазы *целлюлозу* можно использовать в виде *порошкообразного материала, листа фильтровальной бумаги или столбика спрессованной фильтровальной бумаги* (см. стр. 453).

Порошкообразная целлюлоза имеет ряд преимуществ. В зависимости от назначения ее промывают последовательно в кислой и щелочной средах или же экстрагируют органическими растворителями. Колонки очень легко заполнять, так как порошок целлюлозы хорошо осаждается. Скорость прохождения растворителя достаточно велика без применения избыточного давления. При хроматографировании на колонках с целлюлозой можно непосредственно использовать те же системы растворителей, которые оказались пригодными при хроматографировании той же смеси веществ на бумаге. При этом время, требуемое для разделения, сильно сокращается. Например, в системе бутанол — уксусная кислота — вода (4 : 1 : 5) разделение одной и той же смеси достигается на колонке с целлюлозой через 8—10 *час*, а на фильтровальной бумаге через несколько дней. Разделение нескольких граммов смеси веществ на достаточно большой колонке с целлюлозой не вызывает особых технических затруднений. Вместе с тем разделение на колонке с целлюлозой часто бывает менее четким, чем на бумаге.

Методика препаративного выделения веществ на целлюлозных колонках разработана подробно Голейшовским и Шормом [73а].

30 Заказ № 207

В хроматографическую колонку заливают суспензию порошкообразной целлюлозы в ацетоне. После образования столбика ацетон вытесняют водной фазой используемой системы растворителей. Затем колонку с «неподвижной» фазой промывают органической (подвижной) фазой. Стабилизацию следует считать законченной, когда из колонки начинает выходить чистая подвижная фаза. Равномерность набивки колонки проверяют при помощи красителя (метилового фиолетового), который при нанесении на колонку должен проходить через столбик в виде узкой горизонтальной полоски.

Концентрированный раствор хроматографируемого вещества (в весовом отношении к используемой целлюлозе от 1 : 20 до 1 : 30) смешивают с двукратным весовым количеством сухого порошка целлюлозы и полученную кашицу высушивают досуха в эксикаторе. Затем целлюлозу с адсорбированным на ней образцом по частям переносят в колонку, частично заполненную столбиком приготовленной заранее стабилизированной целлюлозы. Каждую новую порцию целлюлозы утрамбовывают при одновременном прикапывании растворителя до образования компактного столбика. Полосы вымывают обычным способом — промыванием колонки подвижной фазой и отбором фракций.

Для вымывания с такой колонки полос с небольшими значениями *R* требуется много времени и большой объем растворителя. Поэтому в таких случаях колонку приготавливают несколько иным способом. Стеклянную трубку разрезают продольно на две половины. Обе половины складывают вместе и по всей длине обматывают полоской мокрого целлофана. Весь процесс хроматографирования проводят в такой колонке до тех пор, пока компонент смеси с наибольшим значением величины *R* не начнет выходить из колонки. Затем проявление заканчивают, разматывают целлофан и одну половину трубки в горизонтальном положении осторожно снимают с поверхности столбика целлюлозы. На такой открытой поверхности определяют при помощи подходящего метода обнаружения размещение полос компонентов; столбец разрезают и отдельные компоненты экстрагируют водой.

7.4. Колонки с диатомитом

Натуральный *диатомит* можно очищать двумя способами: промыванием 15%-ной соляной кислотой или нагреванием с концентрированной серной кислотой и последующим окислением перманганатом калия. Обработанный таким образом диатомит затем тщательно промывают водой, высушивают и прокаливают при 900°. Продажный препарат диатомита (Hyflo Super Cell) можно использовать без предварительной очистки.

Набивку колонок в лаборатории автора производят способом [90], отличающимся от методики, предложенной Мартином [16].

Диатомит (3 *г*) перемешивают с водной фазой (1,5 *мл*) до получения равномерно смоченного порошка. В хроматографическую колонку с внутренним диаметром 10 *мм* наливают подвижную фазу до образования столбика высотой 2 *см* и добавляют часть влажного диатомита. Палочкой с приплюснутым концом утрамбовывают диатомит до получения тонкого слоя, не содержащего пузырьков воздуха, и добавляют новую порцию диатомита. Толщина каждого слоя не должна превышать 3 *мм*, в противном случае получатся неравномерные зоны. При наполнении колонку время от времени поворачивают вокруг оси. Готовую колонку проверяют азобензолом: значение *R* должно быть постоянным по всей длине столбика. Если в верхней части столбика значение *R* выше, чем в нижней, то при дальнейшем промывании колонки подвижной фазой эти значения постепенно уравниваются. После промывания колонка работает устойчиво и пригодна для проведения нескольких последовательных анализов.

Работа с диатомитными колонками, особенно с колонками небольших размеров, требует применения избыточного давления. Адсорбционная активность диатомита при правильно подобранной системе растворителей невелика.

7.5. Колонки с неподвижной неполярной фазой

По сравнению с колонками с неподвижной водной (полярной) фазой колонки с неподвижной неполярной фазой употребляются сравнительно редко, так как приготовить их довольно сложно.

Теоретические основы работы колонок этого типа были рассмотрены на стр. 445. В качестве гидрофобного носителя можно либо использовать различные гидрофобные порошкообразные вещества, либо же создать гидрофобную поверхность на гидрофильном носителе.

В частности оказалось, что поверхность диатомита хорошо *силанизируется*. Мартин впервые на таком силанизированном носителе разделил жирные кислоты [77]; позднее на силанизированном диатомите, приготовленном другим способом, удалось разделить динитрофенильные и азобензолсульфонильные производные аминокислот, динитрофенилгидразоны и т. д. [90].

При иаполнении колонок силаиизированным диатомитом, приготовленным по этому способу, необходимо соблюдать некоторые особые правила. Наиболее удобно приливать гидрофобную фазу (3,5 *мл*) к носителю (6 *г*) порциями по 0,2 *мл* при постоянном перемешивании в закрытом притертой пробкой гомогенизаторе со стеклянными шариками. После гомогенизирования диатомит суспендируют в гидрофильной фазе. Для удаления пузырьков воздуха, прилипающих к поверхиости диатомита, суспензию подвергают двукратному вакуумироваиию в эксикаторе. В остальном процесс иаполнения колонки не отличается от описаниого для обычного диатомита. В качестве неподвижных фаз в лаборатории автора использовали нитрометан, эфиры жирных кислот, фенолы, коллидин. В качестве подвижной фазы применяли водные буферные растворы.

Аналогично гидрофобную фазу наносят на силиконовый полимер [90] и на колонки с порошкообразным каучуком [33, 111].

На фильтровальной бумаге также можно закрепить органический растворитель, если ее поверхность сделать гидрофобной. Так, Коштирж и Славик [92] осуществили распределение между несмешивающимися органическими растворителями на *ацетилированной бумаге*; аналогичное разделение на *ацетилцеллюлозе* описал Боскотт [36]. Гидрофобной поверхностью, пригодной для распределительной хроматографии, обладает и *бумага, импрегнированная каучуком* [32]. Бумагу импрегнируют также формамидом, диметилформамидом, пропиленгликолем, парафиновым маслом, петролейным эфиром и т. д.

7.6. Хроматография на бумаге

Последовательность проведения хроматографии на бумаге следующая:

1. Обе фазы системы растворителей взаимно насыщают встряхиванием в делительной воронке. Затем органическую фазу наливают в лодочку (при нисходящей хроматографии) или чашку (при восходящей хроматографии). Водную фазу помещают в хроматографический сосуд, для того чтобы обеспечить насыщение атмосферы парами обеих фаз. Эта операция отпадает в случае гомогенных систем растворителей.

2. Из смеси разделяемых веществ следует предварительно удалить все примеси, мешающие нормальному протеканию хроматографирования, в особенности неорганические соли, если последние присутствуют в высокой концентрации. Эту операцию проводят либо в специальной аппаратуре для *обессоливания* (рис. 434) [40], либо на ионообменных колонках. Первый метод наиболее пригоден для удаления солей из растворов аминокислот, второй — для обессоливания растворов сахаров. В некоторых случаях соли удаляют экстрагированием органическим растворителем и т. д.

Как уже отмечалось выше, при подготовке образцов к хроматографированию целесообразно использовать летучие буферы, чтобы избежать операции обессоливания.

3. На бумагу наносят образец в виде пятна диаметром около 5 *мм*, содержащего от 0,01 до 0,3 *мг* вещества, или полосы шириной около 5 *мм*, содержащей около 0,2—0,5 *мг* на 1 *см* длины. При нисходящей хроматографии стартовую полосу следует наносить на вертикальный участок бумаги (ни в коем случае не на участок между лодочкой и направляющей планкой).

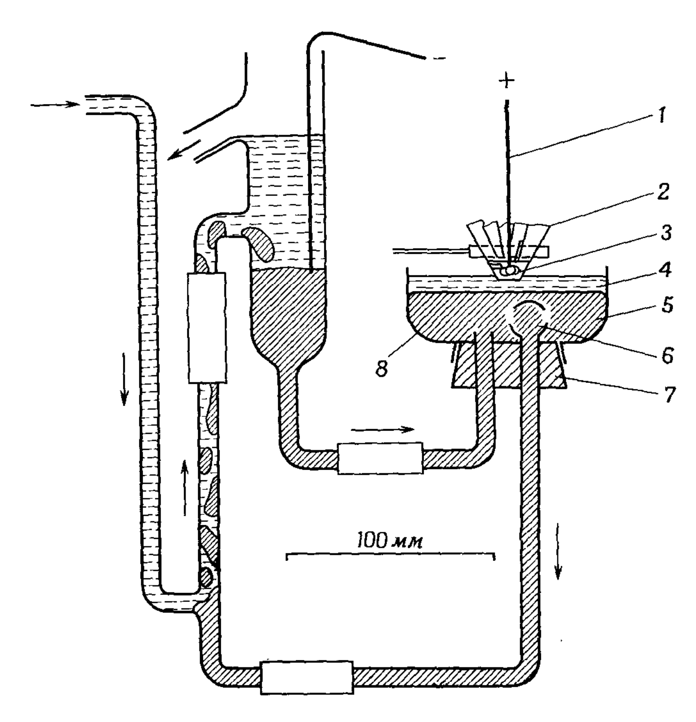


Рис. 434. Прибор для обессоливания.

1 — платиновый анод; 2 — целлофан; 3 — анодная жидкость (разбавленная серная кислота); 4 — раствор обессоливаемой смеси; 5 — слой ртути; 6 — сток ртути; 7 — каучуковая пробка; 8 — воронка.

При восходящей хроматографии стартовая линия должна быть на расстоянии 15—20 *мм* от поверхности жидкости. На двумерную хроматограмму наносят пятно диаметром около 5—8 *мм*, содержащее от 0,3 до 1 *мг* вещества. Схема одномерной хроматограммы приведена на рис. 435.

4. После высыхания пятна бумагу либо сразу погружают в лодочку, либо стабилизируют ее предварительно в закрытом пространстве, насыщенном парами растворителя. Иногда успех разделения непосредственно зависит от такой *стабилизации* (особенно в случае использования многокомпонентных систем растворителей).

5. Осуществление двумерного хроматографирования по нисходящему способу уже было описано в разделе 5.2. Проявление двумерных восходящих хроматограмм можно проводить по схеме, изображенной на рис. 427. Хроматографическую бумагу скрепляют алюминиевой проволокой или нитью так, чтобы получился цилиндр. Раствор смеси разделяемых веществ наносят на бумагу вблизи одного из углов на некотором расстоянии от краев (2—3 *см*). Затем бумажный цилиндр ставят в чашку с первым растворителем. Когда фронт растворителя достигнет верхнего края, бумагу высушивают, скрепки снимают и бумагу снова сворачивают в цилиндр в направ-

лении, перпендикулярном предыдущему, так чтобы пятна веществ, разделенных первым растворителем, образовали линию, параллельную нижнему основанию цилиндра. Погружением в другой растворитель хроматограмму проявляют во втором направлении.

6. После проявления бумагу сушат и обрызгивают веществом для обнаружения. Отдельные пятна идентифицируют по значениям R_f или же *параллельным хроматографированием контрольного образца*. Если неизвестное вещество и контрольный образец перемещаются на одно и то же расстояние на нескольких хроматограммах в разных системах растворителей, то весьма вероятно, что эти вещества идентичны. При расшифровке двумерных хроматограмм руководствуются не столько отдельными значениями R_f, сколько общим расположением пятен.

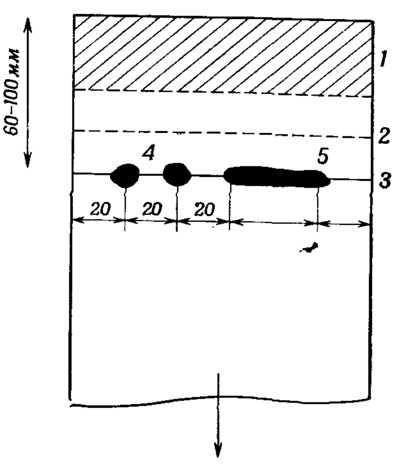


Рис. 435. Нанесение образцов на нисходящую хроматограмму.

1 — часть бумаги, погруженная в лодочку; *2* — линия соприкосновения с направляющей планкой; *3* — линия старта; *4* — пятна проб; *5* — полоса, получаемая при нанесении большого количества пробы.

Для быстрого ориентирования работников, которые лишь эпизодически пользуются методом хроматографии на бумаге для разрешения специальных проблем, ниже приводятся таблицы со значениями R_f некоторых веществ, чаще всего анализируемых этим методом (табл. 37—45). Таблицы могут дать только общие представления о возможности разделения тех или иных веществ. Для получения более детальных сведений необходимо использовать оригинальную литературу [7а].

Таблица 37

Величины R_f аминокислот при хроматографировании на бумаге

[Consden R., Gordon A. H., Martin A. I. P., Biochem. J., **38**, 224 (1944); Bentlev H., Whitehead I., Biochem. J., **46**, 341 (1950)]

Аминокислота	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Глицин	40	40	40	42	25	05	07	02	03	07	14	19	36	44	28	41	45	21	15	0,1
Аланин	54	54	57	59	32	09	10	03	05	15	24	32	44	67	43	54	55	34	26	0,2
Норвалин	81	79	78	80	48	31	23	12	19	45	62	66	71							0,2
Валин	77	76	78	77	45	22	18	11	15	38	54	60	65	73	64	65	62	50	43	0,2
Норлейцин	88	85	85	89	60	51	42	27	36	67	78	80	79							
Изолейцин	86	81	82	86	54	40	31	18	27	55	70	74	76	78	71	66	67	59	43	0,5
Лейцин	85	83	84	88	58	46	36	21	31	62	73	77	78	78	72	68	69	59	43	0,5
Фенилаланин	89	87	86	93	59	46	36	36	33	74	83	80	79	73	66	66	64	63	52	5,0
Тирозин	64	63	59	62	64	14	24	14	19	23	35	38	58	72	59	65	63	46		3,0
Серин	36	33	33	36	28	05	08	01	02	05	08	13	34	48	34	51	47	20	14	0,3
Треонин	50	41	50	50	32	08	09	02	04	08	14	21	43	66	46	56	57	35	22	2,0
Оксипролин	67	50	66	67	34	05	10	04	05	23	32	42	42	63	39	56	53	35	32	1,0
Пролин	91	85	87	86	35	14	11	12	12	66	75	78	57	73	49	56	58	56	42	1,0
Триптофан	83		76	86	62				30	58	69	68		78	70	63	58	56	43	2,0
Гистидин	69	68	72	69	28	09	07	02	03	33	44	52	45	59	31	43	38	25	22	10,0

Аминокислота	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Аргинин	59	89	67	62	16	05	02	01	01	44	76	81	40	34	27	31	15	34	17	4,0
Орнитин	33	73	40	37	13	03	02	00	00	21	47	59	24	30	31	29	16	24	10	3,0
Лизин	46	82	50	48	14	03	02	00	01	20	54	66	27					25	13	3,0
Аспарагиновая кислота	15	12	14	17	22	01	02	00	00	00	01	02	31	38	15	43	45	18	07	0,4
Глутаминовая кислота	25	13	24	28	25	01	02	00	01	01	02	03	38	45	19	48	51	18	09	0,1
Цистин	30	24	13	29	14	01	02	00	00	01	04	02	25		20			16	06	
Метионин	80	76	82	81	57	05	27	17	21	49	63	68	69	66	67	66	63	55	42	1,0

Примечанне. Графы 1—19 — растворители: 1 — фенол (атмосфера HCN); 2 — фенол (атмосфера, содержащая 3% NH_3); 3 — фенол (атмосфера CO_2); 4 — фенол, купрон; 5 — коллндин; 6 — *н*-бутаиол (атмосфера, содержащая 3% NH_3); 7 — *трет*-амиловый спирт; 8 — бензиловый спнрт; 9 — *н*-бутанол (50%), бензиловый спирт (50%) (атмосфера HCN); 10 — *о*-крезол, купрон (атмосфера, содержащая 0,1% NH_3); 11 — *м*-крезол, купрон (атмосфера, содержащая 0,1% NH_3); 12 — *п*-крезол, купрон (атмосфера, содержащая 0,1% NH_3); 13 — изомасляная кислота; 14 — тетрагидрофуран (60%), вода (40%); 15 — тетрагидрофурнловый спирт (80%), вода (20%); 16 — пиридин (65%), вода (35%); 17 — ацетон (60%), вода (40%); 18 — фуриловый спирт (75%), вода (25%); 19 — фуриловый спирт (67%), пиридин (8%), вода (25%).

Графа 20 — миннмальное количество аминокнслоты в микрограммах, видимое в ультрафиолетовом свете после обнаружения нингидрином.

Таблица 38

Величины R_f сахаров и родствеиных им веществ при хроматографировании иа бумаге

Соединенне	1	2	3	4	5	6	7
D-Глюкоза	39	39	18	10	13	16	45
D-Галактоза	44	34	16	09	14	12	41
D-Манноза	45	46	20	13	15	22	49
L-Сорбоза	42	40	20	12	16		
D-Фруктоза	51	42	23	13	18	21	48
D-Ксилоза	44	50	28	17	19	29	54
D-Арабиноза	54	43	21	14	21	22	48
D-Рибоза	59	56	31	21	22		
L-Рамноза	59	59	37	28	30		
D-Дезоксирибоза	73	60				32	
L-Фукоза	63	44	27			28	54
Лактоза	38	24	09	00	07	03	34
Мальтоза	36	32	11	15	08	07	39
Сахароза	39	40	14				
Галактуроновая кислота	13	14	14		09	00	22
D-Глюкуроновая кислота	12	16	12		08	00	24
Глюкозамин, гидрохлорид	62	32	13		05	05	27
Хондрозамин, гидрохлорид	65	28	12			03	

Соединение	1	2	3	4	5	6	7
Аскорбиновая кислота	24	42	38		19		
Дезоксиаскорбиновая кислота	16	68	27		16		
Изоинозит	23	10	09				

Примечание. Графы 1—7 — растворители: 1 — фенол (атмосфера $HCN + 1\%\ NH_3$); 2 — коллидин; 3 — *н*-бутанол (40%), уксусная кислота (10%), вода (50%); 4 — *н*-бутанол (45%), этанол (5%), вода (50%) (атмосфера, содержащая 1% NH_3); 5 — изомасляная кислота; 6 — лутидин (35%), амиловый спирт (35%), вода (30%); 7 — пиридин (35%), амиловый спирт (35%), вода (30%).

Таблица 39

Величины R_f натриевых солей карбоновых кислот при хроматографировании на бумаге
[Brown F., Biochem. J., 47, 597 (1950); Brown F., Hall L., Nature, **166**, 66 1959)]

Кислота	1	2	3	Кислота	1
Муравьиная	09	08	14	Бензойная	39
Уксусная	10	09	16	Салициловая	50
Пропионовая	19	18	26	2-Фенилпропионовая	52
н-Масляная	33	30	39	Молочная	07
Изомасляная	31	28	37	Щавелевая	00
н-Валериановая	45	41	58	Винная	00
Изовалериановая	39	36	55	Адипиновая	00
н-Капроновая	61	55	71	Лимонная	00
Изокапроновая	60	54	69	Яблочная	00
н-Каприловая	74				

Примечание. Графы 1—3 растворители: 1 — *н*-бутанол (50%), 1,5 *н.* NH_4OH (50%); 2 — *н*-бутанол (50%), 3 н. NH_4OH (50%); 3 — *н*-бутанол (40%), этанол (10%), 3 н. NH_4OH (50%).

Таблица 40

Величины R_f пуринов, пиримидинов и компонентов нуклеиновых кислот при хроматографировании на бумаге

Соединение	1	2	3	Соединение	1	2	3
Гипоксантин	26	30	19	Аденин	38	33	12
Ксантин	18	24	16	Гуанин	15	13	04
6,8-Диоксипурин	18	24	11	Аденозин	20	12	04
Мочевая кислота	01	14	06	Гуанозин	15	17	04

Соединение	1	2	3	Соединение	1	2	3
3-Метилксантин	29	32		Цитозин	22	26	07
Теофиллин	52	64	55	Урацил	31	39	23
Теобромин	42	47	36	Тимин	52	56	
3,8-Диметилксантин	42	48		Цитидин	12	18	03
Кофеин	63	71	67	Уридин	17	25	07

Примечание. Графы 1—3—растворители: 1 — *н*-бутанол (86%), вода (14%); 2 — *н*-бутанол (77%), вода (13%), муравьиная кислота (10%); 3 — амиловый спирт, насыщенный водой (90%), муравьиная кислота (10%).

Таблица 41

Величины R_f некоторых фенолов и ароматических оксикислот

Соединение	*н*-Бутанол (40%), уксусная кислота (10%), вода (50%)	*м*-Крезол (50%), уксусная кислота (2%), вода (48%)	Соединение	*н*-Бутанол (40%), уксусная кислота (10%), вода (50%)	*м*-Крезол (50%), уксусная кислота (2%), вода (48%)
Пирокатехин	91	74	Ванилиновая кислота	92	81
Резорцин	91	63	Протокатехиновая кислота	85	35
Гидрохинон	88	69	Орцин	91	75
Пирогаллол	77	38	β-Резорциловая кислота	93	54
Флороглюцин	76	16	Галловая кислота	68	08
м-Оксибензойная кислота	91	72	Флороглюцинкарбоновая кислота	55	06
п-Оксибензойная кислота	90	72			
Салициловая кислота	95	84			
Коричная кислота	94	92			
о-Кумаровая кислота	94	82			

Таблица 42

Величины R_f 2,4-динитрофенилгидразонов кетокислот

[РАСТВОРИТЕЛЬ: *н*-БУТАНОЛ (50%), ЭТАНОЛ (10%), ВОДА (40%)]

Кислота	R_f	Кислота	R_f
Пировиноградная	36	Щавелевоуксусная	28
Фенилпировиноградная	66	α-Кетомасляная	53
п-Оксифенилпировиноградная	55	α-Кето-γ-метилтиомасляная	55
		α-Кетоглутаровая	26
Ацетоуксусная	43	Глиоксалевая	32

Таблица 43

Величины R_f некоторых алкалоидов

(РАСТВОРИТЕЛЬ: СМЕСЬ 100 ч. *н*-БУТАНОЛА С 30 ч. УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ, НАСЫЩЕННАЯ ВОДОЙ)

Алкалоид	R_f	Алкалоид	R_f
Морфин	63	Кокаин	89
Кодеин	70	Никотин	73
Тебаин	84	Пилокарпин	69
Криптопин	82	Спартеин	80
Папаверин	85	Бруцин	76
Наркотин	86	Стрихнин	80
Скополамин	72	Хинин	90
Атропин	79	Цинхонидин	93
Гиосциамин	83	Цинхонин	91

Таблица 44

Значения R_f гидразонов, полученных обработкой кетостероидов реактивом Жирара Т

(РАСТВОРИТЕЛЬ: *н*-БУТАНОЛ)

Кетостероид	R_f	Кетостероид	R_f
17-Оксипрогестерон	06	Андростандион-3,17	42
Прегнантрион-3,12,20	10	Андростерон	49
Прогестерон	15	Изоандростерон	49
Прегнандион-3,20	48	Дегидроизоандростерон	49
Аллопрегнандион-3,20	46	Тестостерон	49
Этилтестостерон	51	Андростанон-17	59
Метилтестостерон	50		

Таблица 45

Величины R_f динитрофенильных производных (ДНФ) аминокислот

Соединение	1	2	3	Соединение	1	2	3
ДНФ цистеиновой кислоты	02			ДНФ валина	56	60	70
				ДНФ метионина	59	57	71
ДНФ аспарагиновой кислоты	08	05	05	ДНФ триптофана	62	63	75
				ДНФ лейцина	64	68	80
ДНФ глутаминовой кислоты	09	05	06	ДНФ фенилаланина	66	68	80
				ДНФ аргинина	48	74	57
ДНФ аспарагина	24	20		ε-ДНФ лизина	40	65	40
ДНФ глутамина	27	23		α,ε-*бис*-ДНФ лизина	72	75	78

Продолжение табл. 45

Соединение	1	2	3	Соединение	1	2	3
ДНФ оксипролина	28	23	40	O,N-*бис*-ДНФ тирозина	74	70	83
ДНФ серина	30	23	45				
ДНФ цистина	32	20	41	*бис*-ДНФ гистидина	34	32	57
ДНФ глицина	35	33	45		(70)	(70)	(70)
ДНФ треонина	36	31	53	2,4-Динитрофенол	42	25	62
ДНФ пролина	43	50		2,4-Динитроанилин	95	95	95
ДНФ аланина	45	44	55				

Примечание. Графы 1—3 — растворители: 1 — толуол, пиридин, этиленхлоргидрин, 0,8 н. NH_3 (5 : 1 : 3 : 3); 2 — фенол, изоамиловый спирт, вода (1 : 1 : 1); 3 — пиридин, изоамиловый спирт 1,6 н. NH_3 (6 : 14 : 20).

8. ПРОВЕДЕНИЕ ХРОМАТОГРАФИИ НА БУМАГЕ В МИКРОПРЕПАРАТИВНОМ МАСШТАБЕ

До сих пор рассматривались случаи, когда хроматографический анализ заканчивался обнаружением пятен и расшифровкой хроматограммы. Однако распределительная хроматография на бумаге позволяет также осуществить выделение разделенных компонентов анализируемой смеси. Выделенные вещества затем могут быть использованы для более точной идентификации, для изучения их химических свойств, биологической активности и т. п.

Процесс хроматографирования в микропрепаративном масштабе включает следующие операции: *измерение небольших объемов растворов*, наносимых на бумагу, *вымывание полос* отдельных разделенных веществ небольшим объемом растворителя, *выпаривание элюатов* и, наконец, *химические превращения остатков*, количество которых часто не превышает нескольких микрограммов. Обычные методы органической химии в этих случаях непригодны. Поэтому были разработаны специальные методики для работы с микроколичествами.

8.1. Работа с небольшими объемами растворов

Хроматография на бумаге пригодна в основном для разделения ничтожных количеств веществ, которые наносят на бумагу в виде растворов. Для дозирования растворов необходимы калиброванные ампулы объемом 0,5—1 *мл* и микропипетки на 5—100 *мкл*.

Ампулы для дозирования легко приготовить в лаборатории из капиллярной трубки или узкой пробирки. Их форма изображена на рис. 436. Калибровку проводят ртутью. На суженную часть ампулы наносят метки. Жидкость вводят в ампулу под действием центробежной силы в центрифуге или же энергичным встряхиванием. Суженное горло ампулы не должно представлять собой капилляр. Ошибки, возникающие при неточном отсчете положения мениска для различных сечений горл ампул, приведены в табл. 46 [89]. Для жидкостей, с которыми работают редко, калибровать специаль-

Таблица 46

Зависимость точности дозировки от диаметра горла мерной ампулы [89]

Объем мерной ампулы, *мл*	Средняя ошибка при определении положения мениска		
	1%	0,2%	0,1%
	при диаметре горла, *мм*		
1,0	8,0	4,0	2,6
0,5	5,6	2,6	1,8
0,2	3,6	1,6	1,2
0,1	2,6	1,2	0,8

ные пипетки нецелесообразно. В этом случае необходимый объем жидкости набирают во *взвешенный капилляр* и наполненный капилляр снова взвешивают.

Дозирующие пипетки могут быть снабжены делениями (например, общий объем 100 *мкл* с делениями на 1 *мкл*). Еще удобнее автоматические пипетки с постоянным объемом жидкости (см. рис. 437). Такие пипетки можно легко изготовить в лаборатории из капиллярной трубки. Пипетку, показанную на рис. 437, *а*, получают сужением капилляра с диаметром 1—2 *мм*. Пипетки этого типа пригодны для дозирования 10—100 *мкл*. При погружении кончика пипетки жидкость автоматически поднимается в ней до суженной части. Набирать жидкость рекомендуется всегда при одинаковом наклоне пипетки. Меньшие объемы (1—10 *мкл*) можно дозировать пипеткой, схематически изображенной на рис. 437, *б*. Для удобства она вставлена в более широкую трубку.

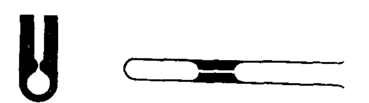


Рис. 436. Типы мерников небольших объемов.

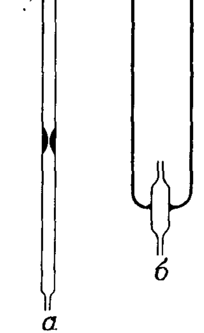


Рис. 437. Автоматические микропипетки.

а — вытянутый капилляр; *б* — микропипетка с предохранительным кожухом.

Микробюретка Матоушека [104] представляет собой универсальную микропипетку, пригодную для дозирования объемов растворов в широком интервале. Принцип действия ее основан на том, что объем капель ртути, падающих в воду из капиллярного отверстия, прямо пропорционален диаметру этого отверстия. Схема этой микробюретки приведена на рис. 438.

В капилляр *1*, оттянутый на конце в волосок, помещают отмеряемый раствор. Капилляр соединен с сосудом *2*, заполненным до самой пробки водой. В этот сосуд погружают полярографический капилляр, соединенный с резервуаром ртути *3* (на

рисунке не показан) резиновым шлангом длиной около 50 *см*. Резервуар можно поднимать и опускать на вспомогательном штативе. Кран *4* соединяет бюретку с резервуаром ртути *5*.

Калибровку полярографического капилляра производят, помещая определенное количество капель ртути (например, 100) в стакан с водой с последующим взвешиваннем. Зная вес, легко вычислить объем одной капли. Полярографический капилляр затем вставляют на пробке в сосуд *2* так, чтобы весь объем сосудика был заполнен водой и не содержал пузырьков воздуха. Резурвуар *3* опускают так, чтобы из капилляра не капала ртуть. Приподняв резервуар *5* и приоткрыв кран *4*, наполняют всю бюретку

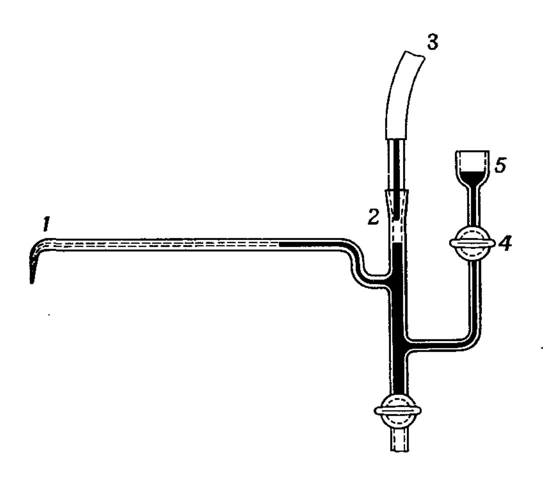


Рис. 438. Микробюретка Матоушека.

ртутью. Кран *4* закрывают, кончик бюретки погружают в жидкость, резервуар *5* опускают и, приоткрыв кран *4*, всасывают в бюретку определенное количество жидкости. Кран *4* закрывают. Теперь резервуар *3* поднимают на такую высоту, чтобы из полярографического капилляра ртуть начала капать в сосуд *2* со скоростью 2—3 капли в секунду, вытесняя жидкость из бюретки. Отсчитав определенное количество капель ртути, объем которых известен, можно отмерить требуемое количество жидкости с большой точностью. Работу бюретки прекращают, опуская резервуар *3* так, чтобы не образовывалась следующая капля ртути. Остаток жидкости можно вытеснить из бюретки, поднимая резервуар *5* при открытом кране *4*. При помощи этого резервуара и крана проводят также н очистку бюретки.

8.2. Элюирование пятен с хроматограммы на бумаге

Ряд количественных определений разделяемых веществ (аминокислот, сахаров, пуринов, красителей и т. д.) основан на *элюировании пятна* соответствующего вещества с бумаги с последующим анализом элюата колориметрически, спектрофотометрически и т. д. Иногда элюированное вещество подвергается ряду последующих операций для идентификации или установления его структуры.

Если хроматограмма предназначена для элюирования, то проведение хроматографирования зависит от способа обнаружения. В тех случаях, когда разделяемые вещества окрашены или имеют характеристическую флуоресценцию в ультрафиолетовом свете, пятна после определения их местонахождения на бумаге можно вымывать сразу. Так, компоненты нуклеиновых кислот, флавины и т. д. обнаруживают благодаря их отчетливой флуоресценции. Другие соединения, пятна которых при дневном освещении едва заметны, могут вызывать заметное тушение слабой флуорес-

ценции бумаги. Иначе обстоит дело с веществами, которые для обнаружения необходимо превратить в окрашенные производные (окислением, хлорированием и т. д.), так как обычно необходимо выделить само вещество в первоначальном виде, а не его производное или продукт разложения.

В этих случаях одномерную препаративную хроматографию можно осуществить по схеме, изображенной на рис. 439. При этом всегда следует учитывать то обстоятельство, что процесс хроматографирования лишь

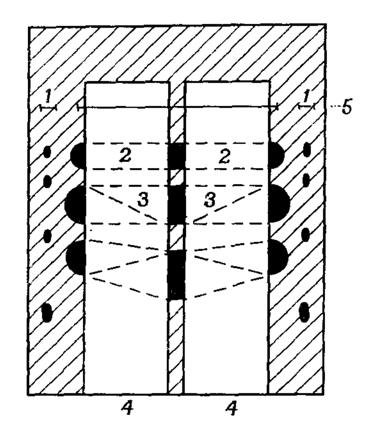


Рис. 439. Препаративная хроматография на бумаге.

Образец был нанесен на стартовую линию *5* в виде узкой полосы. По краям были нанесены в виде пятен *1* смеси эталонных веществ. После хроматографического разделения из бумаги были вырезаны две широкие полосы *4*. Остаток хроматограммы обрабатывали соответствующим реактивом, посредством которого были обнаружены как пятна эталонной смеси, так и края зон разделяемых веществ. Из полосы *4* затем были вырезаны полоски *2* и *3*, содержащие разделенные компоненты смеси.

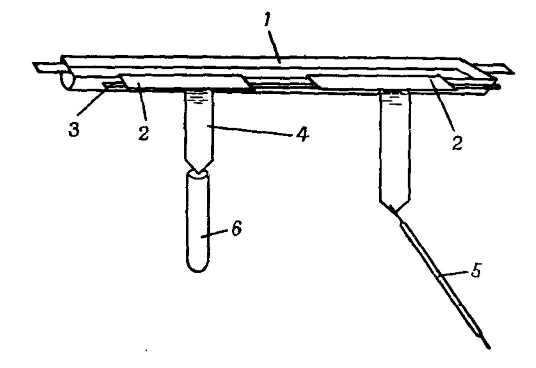


Рис. 440. Элюирование веществ с использованием хроматографической лодочки.

1 — лодочка с водой; *2* — вспомогательный кусок фильтровальной бумаги; *3* — поддерживающее стекло; *4* — вырезанная полоска хроматограммы; *5* — капиллярный сборник; *6* — пробирка.

в редких случаях протекает совершенно равномерно по всему листу. Зона, нанесенная на бумагу в виде прямой линии, в результате диффузии может дать деформированную полосу, что можно легко обнаружить при рассматривании хроматограммы в *ультрафиолетовом свете*. Поэтому обычно по обе стороны полосы образца, предназначенного к вымыванию, на стартовую линию наносят тот же образец для контроля. На части хроматограммы, оставшейся после вырезания полос, проводят обнаружение, чтобы убедиться, что требуемая полоса была правильно и полностью вырезана.

Элюирование образца из вырезанной части бумаги можно осуществить несколькими способами. В самом простом случае вырезанную полосу помещают в пробирку и *заливают растворителем*, которым данное вещество количественно извлекается. Бумагу можно измельчить, отцентрифугировать и экстрагировать следующей порцией растворителя. Этот способ можно использовать только в тех случаях, когда допустимо значительное разбавление образца, например при колориметрических определениях [86]. Следует отметить, что адсорбция вещества на бумаге приводит к значительным ошибкам.

Обычно целесообразнее элюировать бумагу по следующей методике [40]. Вырезанную полосу бумаги (с поверхностью от 10 до 50 *см*^{2}) слегка заостряют ножницами и обрабатывают парами растворителя в устройстве, изображенном на рис. 440 и 441.



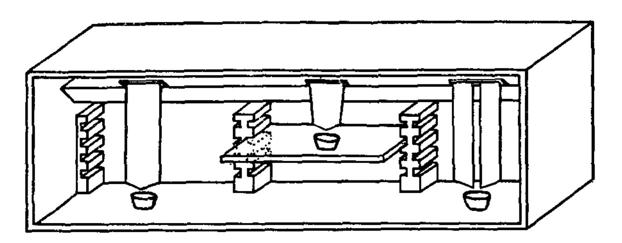


Рис. 441. Камера для вымывания.

Вещества, достаточно хорошо растворимые в воде, собирают в капилляр, как показано на рис. 440. Для этого вырезанную полоску бумаги узким краем прижимают к вспомогательной полоске влажной фильтровальной бумаги, опущенную одним концом в лодочку с водой. Полоски должны взаимно перекрываться на 2—3 *мм*. Удобно зажать вырезанную полоску между двумя предметными стеклами, установленными в наклонном положении в лодочке. Вода под действием капиллярных сил поднимается

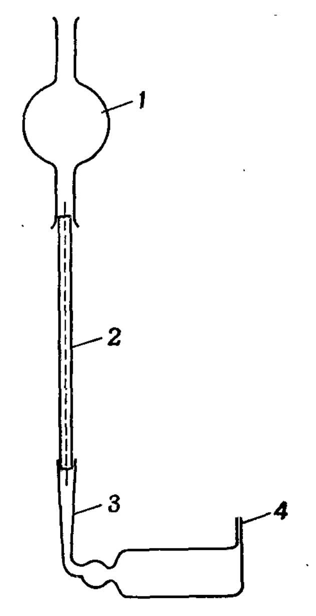


Рис. 442. Элюирование хроматографической бумаги с большой площадью.

1 — резервуар с дистиллированной водой; *2* — полоска, намотанная на тонкую стеклянную палочку; *3* — ампула; *4* — капилляр для присоединения к вакууму.

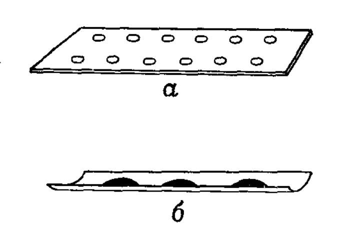


Рис. 443. Упаривание образцов для хроматографирования на бумаге.

а — органическое стекло с лунками; *б* — полиэтиленовый желобок.

между стеклами и промывает бумагу. Другой (срезанный) конец полоски (см. рис. 441) помещают в стакан. Менее удобно собирать раствор в тонкую трубочку диаметром 2—3 *мм* с капиллярным концом (рис. 440). В начале элюирования эта трубочка должна быть абсолютно сухой. Вода из лодочки всасывается вырезанной полоской хроматограммы и элюируемые вещества продвигаются по ней вместе с фронтом воды. Когда фронт достигает конца капилляра, трубочка начинает заполняться. Обычно для вымывания хорошо растворимых веществ достаточен объем порядка 0,05—0,1 *мл*. Полиоту

элюирования бесцветных веществ контролируют, опрыскивая промытую полоску соответствующим обнаружителем. Если для колориметрнрования требуется примерно 0,5—1 *мл* элюата, то нижний конец элюируемой полосы помещают в маленькую пробирку или в стеклянный стаканчик, в которые собирают элюат (рис. 440).

Слишком медленное элюирование может быть обусловлено неполным насыщением атмосферы парами воды, низким уровнем воды в хроматографической лодочке или недостаточно тесным прилеганием элюируемой бумаги к вспомогательной полосе или к стеклам.

Элюирование бумаги с большей поверхностью (около 100 *см*^{2}) можно осуществить при помощи устройства, изображенного на рис. 442 [134].

Элюируемую полоску плотно наматывают на стеклянную палочку. На получившуюся колонку сверху надевают трубку с расширением, служащим резервуаром для элюента. Колонку нижним концом вставляют в горлышко ампулы с отводом для вакуумирования. Вода, заливаемая пипеткой в резервуар, количественно элюирует вещество и элюат поступает в ампулу. Для количественного элюирования 10 *мг* аланина с поверхности бумаги в 50 *см*^{2} достаточно собрать 1,5 *мл* раствора.

В тех случаях, когда вещество рассеяно на большой поверхности бумаги, ее необходимо размельчить, наполнить ею стеклянную хроматографическую колонку и экстрагировать водой. При применении органических растворителей удобно пользоваться экстрактором Сокслета.

8.3. Упаривание образцов

Вещество, элюированное с хроматограммы, часто необходимо упарить, растворить и снова подвергать хроматографированию. Количества, с которыми приходится работать, при этом обычно не превышают 1 *мг* вещества в 0,1 *мл* раствора. Такие объемы нельзя упарить в колбах без потерь. Упаривание нельзя осуществить также и на часовых стеклах, так как вещество из-за смачиваемости стекла при этом размажется по большой поверхности.

Поэтому для упаривания используют микростаканчики, получаемые отрезанием нижних концов ампул или маленьких пробирок с последующим запаиванием. Отдельные капли можно упаривать в лунках на пластинке из плексигласа, имеющей углубления, или на полиэтиленовой фольге (рис. 443) [40]. Пластинку с образцами помещают в эксикатор. Нанесенные на такую пластинку водные растворы упаривают в вакууме в течение 1—2 *час*.

8.4. Простые химические реакции

Несмотря на то что количества веществ, разделяемых на бумажной хроматограмме, обычно не превышают нескольких микрограммов, их можно подвергнуть некоторым химическим превращениям, позволяющим более точно идентифицировать отдельные пятна. Автор ограничивается приведением примеров из химии аминокислот и пептидов, хотя аналогичные принципы можно применять и к другим веществам, для разделения которых используют хроматографию на бумаге.

Предположим, что перед нами поставлена следующая задача:

1) разделить смесь дипептидов;

2) установить, представляют ли собой разделенные пятна индивидуальные химические вещества или смеси;

3) определить, из каких аминокислот состоят эти дипептиды;

4) определить последовательность аминокислот в каждом пептиде;

5) доказать конфигурацию аминокислот.

До разработки современных методов распределительной хроматографии такая задача могла быть решена лишь с большой затратой времени и труда и значительного количества изучаемых веществ (от 10 до 100 *г*). В настоящее время такую задачу можно решить без особых затруднений с количеством вещества, не превышающим 10 *мг*.

Первая часть поставленной задачи самая трудная. Нужно подобрать такой метод хроматографии на бумаге, который бы обеспечил оптимальное разделение смеси дипептидов. Наибольшие возможности дает двумерная хроматография с обнаружением нингидрином [40], орцином [117] или хлорированием [126]. Для этого проявляют параллельно две хроматограммы: одну используют для обнаружения, другую — для выделения пептидов. Элюаты упаривают на пластинке из органического стекла.

Небольшую часть каждого из остатков, полученных после упаривания, растворяют в дистиллированной воде и наносят на новую хроматограмму с другой системой растворителей или на несколько хроматограмм с различными растворителями. Если каждая из первоначально выделенных зон и в этих системах дает только одно пятно, то индивидуальность соответствующего дипептида можно считать доказанной.

Другую часть остатка, полученного после упаривания на пластинке, растворяют в нескольких микролитрах 6 н. соляной кислоты и всасывают раствор в толстостенный капилляр. Капилляр заплавляют на обоих концах, помещают в термостат и нагревают 16 *час* при 100°. После охлаждения капилляр вскрывают и раствор гидролизата переносят в микростаканчик. Вакуумированием в эксикаторе над едким кали упаривают образцы досуха. Остаток растворяют в нескольких микролитрах дистиллированной воды и избыток хлористого водорода удаляют повторным упариванием над щелочью. После растворения полученного остатка в воде раствор наносят на бумагу и хроматографированием определяют, из каких аминокислот состоит дипептид.

Для определения последовательности аминокислот в дипептиде можно воспользоваться одним из нижеописанных способов.

Часть выделенного индивидуального дипептида растворяют в разбавленной соляной кислоте и полученную каплю подвергают действию нитрозных газов в течение 10 *мин* при 37° [40]. Свободная аминогруппа аминокислоты, карбоксил которой амидно связан в молекуле дипептида, под влиянием нитрозных газов замещается на гидроксил. После упаривания реакционной смеси, гидролиза остатка 6 н. соляной кислотой в капилляре и упаривания гидролизат хроматографированием на бумаге можно разделить на оксикислоту и аминокислоту. Нингидрин обнаружит присутствие только той аминокислоты, которая была связана в пептиде своей аминогруппой.

По другому способу на свободную аминогруппу в дипептиде действуют динитрофторбензолом [127] (см. также стр. 473), а полученное производное гидролизуют способом, описанным выше. Остаток гидролизата после упаривания на бумажной хроматограмме дает пятно аминокислоты, которая была связана в дипептиде своей аминогруппой, и пятно динитрофенильного производного аминокислоты, которая была связана в дипептиде карбоксильной группой. Существует еще несколько аналогичных способов, позволяющих найти последовательность аминокислот в молекулах пептидов с применением хроматографии на бумаге.

Последним пунктом нашей задачи было установление конфигурации аминокислот. Этот вопрос можно решить при помощи ферментативного

расщепления. Смесь аминокислот подвергают действию раствора оксидазы D-аминокислот в термостате при 37°. Фермент расщепляет только D-аминокислоты, в то время как L-формы остаются без изменения. Сравнивая хроматограммы первоначальной смеси с хроматограммой той же смеси после действия фермента, можно однозначно определить конфигурацию аминокислот [80].

9. ПРИМЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В настоящее время практически невозможно дать исчерпывающий обзор всех случаев применения распределительной хроматографии. Кроме того, такой обзор и не соответствовал бы характеру этой книги. Поэтому ниже (табл. 47) приведены лишь некоторые характерные случаи применения распределительной хроматографии на колонках. Поскольку имеется ряд обзорных работ, специально посвященных хроматографии на бумаге [5—9, 11, 19], в настоящей главе примеры практического использования этого метода не приводятся.

10. ОБЛАСТЬ И ГРАНИЦЫ ПРИМЕНЕНИЯ РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Как следует из вышеизложенного, распределительная хроматография представляет собой весьма эффективный метод разделения веществ. Поскольку для ее осуществления не требуется повышенной температуры, распределительная хроматография может быть использована для разделения многих нестойких соединений. Проведение анализа занимает мало времени и не требует дорогостоящей аппаратуры.

Распределительная хроматография с неподвижной гидрофильной фазой наиболее пригодна для разделения веществ, хорошо растворимых в воде или способных образовывать растворимые в воде соли. К таким веществам относятся сахар, аминокислоты, многие органические красители, большая часть алкалоидов, моно- и поликарбоновые кислоты, спирты и т. д. Нередко для разделения веществ этого типа адсорбционная хроматография совершенно непригодна.

С помощью «обращенной» хроматографии (т. е. распределительной хроматографии с неподвижной гидрофобной фазой) разделяют вещества, растворимые преимущественно в гидрофобных растворителях, например стерины, высшие жирные кислоты, различные ароматические соединения и т. д. Такие вещества хорошо разделяются и при использовании адсорбционной хроматографии. Но поскольку разделение при адсорбционной и при распределительной хроматографиях основано на использовании совершенно разных свойств хроматографируемых веществ, эти методы взаимно дополняют друг друга. Летучие вещества или вещества, дающие летучие производные, целесообразнее всего делить методом газо-жидкостной хроматографии.

Основываясь на имеющихся к настоящему времени данных, можно утверждать, что область применения распределительной хроматографии в основном ограничивается химией низкомолекулярных соединений. Попытки применения этого метода для разделения высокомолекулярных

Таблица 47

Обзор применения распределительной хроматографии на колонках

Тип вещества	Носитель	Литература
Аминокислоты (препаративное выделение)	Целлюлоза (столбик)	73а, 133а
	Целлюлоза («хроматопайл»)	106
	Диатомит	25, 28
Аминокислоты (количественный анализ)	Крахмал	108, 109, 132
Ацетильные производные аминокислот (количественный анализ)	Силикагель	58, 59, 142
Динитрофенильные производные аминокислот	Силикагель	127
	Силикагель, импрегнированный буфером	29
	Силикагель + диатомит	61
	Диатомит	90
	Силанизированный диатомит	90
	Каучук	111
	Силиконовый полимер	90
Пептиды белковых гидролизатов	Крахмал	133
Гипертензии	Крахмал	34, 35, 48, 141
Динитрофенильные производные пептидов	Силикагель, диатомит	128, 145
Сахара	Целлюлоза	30, 73
Метилированные сахара и другие производные сахаров	Крахмал, силикагель	26, 27, 38, 51, 69, 72, 75, 76, 81
Жирные кислоты	Силикагель, импрегнированный буфером	
	Силикагель, диатомит	49, 60, 71. 110, 113, 122
	Силанизированный диатомит	77
Другие органические кислоты	Силикагель	103, 144
	Диатомит	39
	Каучук	33
Эфиры жирных кислот	Каучук	44
Алифатические амины	Крахмал + гидроокись кальция	57, 85
Алкилдинитроанилины	Силикагель	124
	Хроматопак	61
Алкалоиды	Силикагель, импрегнированный буфером	50
Пурины, пиримидины	Крахмал	43
Нуклеотиды	Целлюлоза	143а
Стероиды	Целлюлоза	43а
Антоцианидины	Силикагель	130
Витамин B_{12}	Крахмал, силикагель	40, 97, 98
Пенициллины	Силикагель	94
	Силикагель, импрегнированный буфером	45
Пигменты животного происхождения	Силикагель	70

веществ (белки, ферменты, полисахариды, синтетические полимеры и поликонденсаты), как правило, заканчивались неудачей. Нельзя, по-видимому, также ожидать, что дальнейшее совершенствование методики распределительной хроматографии позволит осуществить разделение изомеров — задача, с которой так блестяще справляется адсорбционная хроматография. Наконец, емкость распределительной хроматографии, как правило, настолько мала, что сильно ограничивает возможности использования этого метода в препаративных целях. Поэтому при препаративном выделении веществ обычно следует отдать предпочтение ионообменной или адсорбционной хроматографии или же противоточному распределению. С другой стороны, малая емкость распределительной хроматографии имеет и свои преимущества. Практически ни тот ни другой метод органической химии не позволяет с такой легкостью разделять смеси веществ в количествах, не превышающих сотых долей миллиграмма.

Важно и то обстоятельство, что с помощью распределительной хроматографии можно разделять два вещества (А и В), применяя как гидрофильную, так и гидрофобную неподвижные фазы, т. е. можно подобрать условия, обеспечивающие более быстрое прохождение через колонку то одного (А), то другого (В) вещества. В то же время адсорбционная хроматография позволяет добиться высокой степени очистки только для вещества, адсорбируемого менее сильно, т. е. выходящего первым из колонки. Изменить этот процесс разделения так, чтобы в новых условиях первым выходило из колонки второе вещество (В) с гарантированной чистотой, при адсорбционной хроматографии в большинстве случаев не удается [21].

Необходимо также остановиться на расшифровке результатов хроматографирования. Если вещество при хроматографировании разделяется на две зоны, то, как правило, можно считать, что оно представляет собой смесь не менее двух компонентов. Существуют, однако, исключения, когда химически индивидуальное вещество при хроматографировании дает две зоны. Об одном из таких случаев раздвоения зон, вызванным присутствием неорганических солей, уже говорилось выше. С другой стороны, весьма вероятно, что вещество, образующее при хроматографировании в нескольких различных системах фаз и на разных носителях одну зону или одно пятно, является индивидуальным веществом. Существует, однако, ряд веществ, близких по химическому строению, смесь которых этим методом разделить нельзя. Так, 1-амино-2-оксипропан и 2-амино-1-оксипропан не отделяются друг от друга в пяти различных системах фаз [11]. Поэтому необходимо еще раз подчеркнуть, что результаты распределительной хроматографии на колонках или на бумаге сами по себе еще не могут служить доказательством индивидуальности или тождественности вещества. Для получения окончательного доказательства распределительную хроматографию всегда необходимо комбинировать с другими физическими или химическими методами исследования.

ЛИТЕРАТУРА

Обзорные работы

1. Block R. J., Le Strange R., Zweig G., Paper Chromatography, New York, 1952.
2. Cassidy H. G., Adsorption and Chromatography, Interscience, New York, 1951.
3. Clegg D. L., Anal. Chem., **22**, 48 (1950).
4. Discussions of the Faraday Soc., № 7 (1949).

5. H a i s I., Čas. lékařů čs., 88, 172 (1949).
6. H a i s I., Chem. listy, 42, 125 (1948).
7. H a i s I., Chemie, 6, 222 (1950).
7a. Хроматография на бумаге под редакцией Хайса И. М. и Мацека К., ИЛ, М., 1962.
8. H a i s I., R á b e k V., Čas českého lékárnictva, 63, 340 (1950).
9. H a i s I., Rá b e k V., Chem. listy, 43, 80 (1949).
10. Chromatografie, sborník přednášek, Přírodovědecké vydavatelství, Praha, 1952.
11. K o š t í ř J., Chem. listy, 42, 115 (1948).
12. L e d e r e r E., Bull. Soc. Chim. France, 1952, 815.
13. L e d e r e r E., Progres récents de la Chromatographie, I, Paris, 1949.
14. M a r t i n A. J. P., Ann. N. Y. Acad. Sci., New York, 49, 249 (1948).
15. M a r t i n A. J. P., Ann. on Progress Chem., 45, 267 (1947).
16. M a r t i n A. J. P., Ann. Rev. Biochem., 19, 517 (1950).
17. M o o r e S., S t e i n W. H., Ann. N. Y. Acad. Sci., New York, 49, 265 (1948).
18. Proceedings of Symposium on Partition Chromatography, Bioch. Soc. Cambridge Univ. Press, 1950.
19. P r o c h á z k a Ž., Chemie, 6, 201 (1950).
20. Р а ч и н с к и й В. В., Усп. хим., 19, 445 (1950).
21. S t r a i n H. H., Anal. Chem., 23, 25 (1951).
22. S t r a i n H. H., M u r p h y G. W., Anal. Chem., 21, 50 (1952).
23. S z y b a l s k i W., Przemysl. Chem., 6 (29), 32 (1950).

Оригинальные работы

24. Z e c h m e i s t e r L., Progress in Chromatography, London, 1950.
25. A c h e r, J u t i s z F r o m a g e o t, Biochim. et Biophys. Acta, 8, 448 (1952).
26. B e l l J. D., J. Chem. Soc., 473 (1944).
27. B e l l D. J., P a l m e r A., J. Chem. Soc., 1949, 522.
28. B e r g s t r ä m S., L i n s t e d t S., Scand. Chem. Acta, 5, 157 (1951).
29. B l a c k b u r n S., Biochem. J., 45, 579 (1949).
30. B o g g s L. A., C u e n d e t L. S. et al., Anal. Chem., 24, 1148 (1952).
31. B o i s s o n n a s R. A., Helv. Chim. Acta, 33, 1966, 1975, 1972 (1950).
32. B o l d i n g h J., Experientia, 4, 270 (1948).
33. B o l d i n g h J., Rec. Trav. Chim., 69, 247 (1950).
34. B o r s o o k H. et al., J. Biol. Chem., 179, 705 (1949).
35. B o r s o o k H., D e a s y C. L. et al., J. Biol. Chem., 174, 1041 (1948).
36. B o s c o t t R. J., Nature, 159, 342 (1947).
37. B o w m a n R. E., S t r o u n d H. H., J. Chem. Soc., 1950, 1342.
38. B r o w n F., H i r s t E. L. et al., Nature, 161, 720 (1948).
39. B u m p u s F. M., T a y l o r W. R., S t r o n g F. M., J. Am. Chem. Soc., 72, 2116 (1950).
40. C o n s d e n R., G o r d o n A. H., M a r t i n A. J. P., Biochem. J., 41, 590 (1947).
41. C r a i g L. C., H a u s m a n n W. et al., Anal. Chem., 23, 1236 (1951).
42. C u c k o w F. W., H a r r i s R. J., S p e e d F. E., J. Soc. Chem. Ind., 68, 208 (1949).
43. D a l y M. M., M i r s k y A. M., J. Biol. Chem., 179, 981 (1949).
43a. D i r s c h e r l W., K o r u s W., S c h r i e f e r s H., Z. Physiol. Chem., 305, 116 (1956).
44. Discussion of the Faraday Soc., № 7, 162 (1949).
45. D o b s o n F., S t r o u n d S., Biochem. J., 45, I (1949).
46. E d e l m a n J., M a r t i n R. V., Biochem. J., 50, xxi (1952).
47. E d m a n P., Scand. Chem. Acta, 2, 592 (1948).
48. E d m a n P., Arkiv. Kemi, Miner., Geol., 22A, № 3 (1945).
49. E l s d e n S. R., Biochem. J., 40, 252 (1946).
50. E v a n s W. C., P a r t r i d g e M. W., Quart. J. Pharm., 21, 126 (1948)
51. F l o o d A. E., H i r s t E. L., J o n e s J. K. N., Nature, 160, 865 (1947).
52. F r o m a g e o t, Biochim. et Biophys. Acta, 6, 283 (1950).
53. F u č í k K., K o ř í s t e k S., Chem. listy, 45, 503 (1952).
54. F u č í k K., K o ř í s t e k S., Chem. listy, 46, 190 (1952).
55. F u č í k K., P r o c h á z k a Ž., Chem. listy, 44, 165 (1950).
56. Ф у к с Н. А., Ч е т в е р и к о в а Л. С., ЖАХ СССР, 3, 220 (1948).
57. Ф у к с Н. А., Р а п п о п о р т М. А., ДАН СССР, 60, 1219 (1948).

58. Gordon A. H., Martin A. J. P., Synge R. L. M., Biochem. J., 37, 79 (1943).
59. Gordon A. H., Martin A. J. P., Synge R. L. M., Biochem. J., 38, 65 (1944).
60. Gray F. V., J. Exptl. Biol., 24, 10 (1947).
61. Green Kay, Anal. Chem., 24, 726 (1952).
62. Hais I., Chem. listy, 45, 76 (1951).
63. Hais I., Chemie, 7, 173 (1951).
64. Hais I., Kakáč B., Morávek L., Chem. listy, 44, 140 (1950).
65. Hais I., Koštíř J., Vondráček M., Weisner K., Čas. č. lékár. věd. příl., 58, 29 (1945).
66. Hais I., Morávek L., Biol. listy, 31, 144 (1950).
67. Hais I., Pecáková L., Nature, 163, 768 (1949).
68. Hais I., Svobodová S., Chem. listy, 46, 25 (1951).
69. Halsall T. G., Hirst E. L. et al., Nature, 160, 899 (1947).
70. Heymann H. et al., J. Am. Chem. Soc., 72, 1112 (1950).
71. Higuchi T., Hill N. C. et. al., Anal. Chem., 24, 491 (1952).
72. Hirst E. L., Hough L. et al., J. Chem. Soc., 928, 3145 (1949).
73. Hirst E. L., Hough L., Jones J. K. N., Nature, 163, 177 (1949).
73a. Holeyšovský V., Šorm F., Chem. listy, 49, 243 (1955); Coll. Czech. Chem. Communs., 20, 586 (1955).
74. Holman R. T., Anal. Chem., 22, 832 (1950).
75. Hough L., Jones J. K. N., Wadman W. H., J. Chem. Soc., 1949, 2511.
76. Hough L., Jones J. K. N., Wadman W. H., Nature, 162, 448 (1948).
77. Howard G., Martin A. P. J., Biochem. J., 46, 532 (1950).
78. Isherwood F. A., Biochem. J., 40, 688 (1946).
79. Ingram, Nature, 166, 1038 (1950).
80. Jones T. S. G., Biochem. J., 42, ix (1948).
81. Jones J. K. N., Hirst E. L. et al., Chem. Soc., 1949, 3141.
82. Kàcl, Ledvina, Chem. listy, 47, (1953).
83. Kamienski B., Bill. intern. acad. polon., A76, 87 (1949).
84. Keil B., Knesslová V., Šorm F., Chem. listy, 46, 167 (1952).
85. Keil B., Šorm F., Chem. listy, 47 (1953).
86. Keil B., Tomášek V., Sedláčková J., Chem. listy, 46, 457 (1952).
87. Kenner G. W., Khorana H. G., J. Chem. Soc., 1952, 2076.
88. Keston A. S., Udenfriend S., Levy M., J. Am. Chem. Soc., 72, 748 (1950).
89. Kirk P. L., Quantitative ultramicroanalysis, New York, 1950.
90. Knessl O., Keil B., Malý A., Chvalovský V., Šorm F., Chem. listy, 45, 145 (1951).
91. Kořístek S., Procházka Z., Chem. listy, 45, 272 (1951).
92. Koštíř J., Slavík N., Chem. listy, 44, 17 (1950).
93. Laskowski, Putscher, Anal. Chem., 24, 965 (1952).
94. Leigh T., Discuss. Faraday Soc., 7, 311 (1949).
95. Lester-Smith E., Nature, 161, 638 (1948).
96. Lester-Smith E., Nature, 169, 60 (1952).
97. Lester-Smith E., Cuthbertson W. T., J. Biochem. J., 45, xii (1949).
98. Lester-Smith E., Parker L. F. J., Biochem. J., 43, viii (1948).
99. Lidell H. F., Rydon H. W., Biochem. J., 38, 68 (1944).
100. Lien O. G., Peterson E. A. et al., Anal. Chem., 24, 920 (1952).
101. Martin A. J. P., Synge R. L. M., Biochem. J., 35, 91 (1941).
102. Martin A. J. P., Synge R. L. M., Biochem. J., 35, 1358 (1941).
103. Marvel C. S., Rands R. O., J. Am. Chem. Soc., 72, 2642 (1950).
104. Matoušek L., Chem. listy, 47 (1953).
106. Mitchell H. K., Haskins F. A., Science, 110, 278 (1949).
107. Moore S., Stein W. H., Ann. N. Y. Acad. Sci., New York, 49, 265 (1948).
108. Moore S., Stein W. H., J. Biol. Chem., 176, 367 (1948).
109. Moore S., Stein W. H., J. Biol. Chem., 178, 53 (1949).
110. Moyle V., Baldwin E., Scarisbrick R., Biochem. J., 43, 308 (1948).
111. Partridge S. M., Swain T., Nature, 166, 272 (1950).
112. Пасынский А. Г., Биохимия, 17, 551 (1952).
113. Petersen M. H., Johnson M. J., J. Biol. Chem., 174, 775 (1948).

114. Peterson D. H., Reineke L. M., J. Am. Chem. Soc., 72, 3598 (1950).
115. Phillips D. M., Nature, 164, 545 (1949).
116. Porath J., Elodin P., Nature, 168, 202 (1951).
117. Procházka Ž., Chem. listy, 44, 218 (1950).
118. Procházka Ž., Chem. listy, 46, 117 (1952).
119. Procházka Ž., Chemie, 6, 181 (1950).
120. Procházka Ž., Kořístek S., Chem. listy, 45, 247 (1951).
121. Procházka Ž., Kořístek S., Chem. listy, 45, 415 (1952).
122. Ramsey L. L., Patterson W. I., J. Assoc. Offic. Agric. Chemist's Wash., 31, 441 (1948).
123. Randall S. S., Martin A. J. P., Biochem. J., 44, ii (1949).
124. Roberts J. C., Selby J., J. Chem. Soc., 1949, 2785.
125. Rudinger J., Šorm F., Coll. Czech. Chem. Communs., 16, 213 (1951).
126. Rydon H. N., Smith P. W., Nature, 169, 922 (1952).
127. Sanger F., Biochem. J., 39, 507 (1945).
128. Sanger F., Nature, 162, 491 (1948).
129. Schroeder W. A., Corey R. B., Anal. Chem., 23, 1723 (1951).
130. Spaeth E. C., Rosenblatt D. H., Science, 110, 258 (1949).
131. Stark J. B., Goodbau A. E., Owens H. S., Anal. Chem., 23, 413 (1951).
132. Stein W. H., Moore S., Biol. Chem., 176, 337 (1948).
133. Synge R. L. M., Biochem. J., 38, 285 (1944).
133a. Škoda J., Šorm F., Chem. listy, 49, 1224 (1955); Coll. Czech. Chem. Communs., 21, 1023 (1956).
134. Šorm F., Keil B., Chem. listy, 45, 278 (1951).
135. Šorm F., Keil B., Rychlík I., Chem. listy, 46, 461 (1952).
136. Šorm F., Mikeš O., Coll. Czech. Chem. Communs., 15, 288 (1950).
137. Šorm F., Rudinger J., Coll. Czech. Chem. Communs., 15, 491 (1950).
138. Šorm F., Šormová Z., Coll. Czech. Chem. Communs., 16, 207 (1951).
139. Šorm F., Šormová Z., Šebestová P., Matějovská V., Chem. listy, 46, 468 (1952).
140. Thompson, Nature, 169, 495 (1952).
141. Tiskhoff G. H., Zaffaroni A., Tesluk H., J. Biol. Chem., 175, 857 (1947).
142. Tristram G. R., Biochem. J., 40, 721 (1946).
143. Udenfriend, J. Biol. Chem., 190, 733 (1951).
143a. Vester F., Angew. Chem., 68, 491 (1956).
144. Wittenberg J., Shemin D., J. Biol. Chem., 185, 103 (1950).
145. Woolley D. W., J. Biol. Chem., 179, 593 (1949).

ГЛАВА **XVIII**

Газовая хроматография

Р. КОМЕРС,
В. ГЕРОУТ

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ИСТОРИЧЕСКИЙ ОБЗОР

Классические хроматографические методы, которые известны уже в течение нескольких десятилетий,— хроматография на колонке с окисью алюминия (Цвет, 1906 г.; Кан, Винтерштейн и Ледерер, 1931 г.), хроматография на бумаге (Мартин и Синг, 1941 г.) — основаны на принципе распределения компонентов смесей между подвижной и неподвижной фазами. Последней при адсорбционной хроматографии является активная поверхность твердого адсорбента, а при распределительной хроматографии — тонкая пленка жидкости, удерживаемая твердым носителем и ограниченно смешивающаяся с подвижной фазой. Разновидность распределительной хроматографии, при которой подвижной фазой является газ, называется газовой хроматографией [134а]. Этот метод пригоден для разделения газов, а также жидких или твердых веществ, которые могут быть превращены в пары без разложения. В зависимости от системы, в которой проводится разделение, различают две принципиальные разновидности газовой хроматографии: хроматографию в системе газ — твердое вещество (адсорбционная газовая хроматография) и хроматографию в системе газ — жидкость (газо-жидкостная хроматография). В первом случае разделение происходит за счет адсорбции веществ на активной поверхности твердого адсорбента, во втором — за счет их растворения в тонкой пленке нелетучей жидкости с достаточно большой поверхностью. Практически далеко не всегда можно провести четкую грань между обоими принципами разделения. Так, при хроматографии в системе газ — адсорбент пленка адсорбированного вещества может иметь такие свойства, что на некоторых этапах работы возникают условия для хроматографии в системе газ — жидкость. Вследствие этого происходит дезактивация некоторых активных центров адсорбента, которую иногда вызывают умышленно [74—76]. С другой стороны, при хроматографии в системе газ — жидкость носитель, на котором закреплена жидкая фаза, может обладать и некоторыми адсорбционными свойствами. Это, как правило, мешает разделению и поэтому нежелательно.

При хроматографии в системе газ — адсорбент используют приемы фронтальной [42], вытеснительной [42, 229, 232] или элюционной хроматографии; при хроматографии в системе газ — жидкость применяют только принцип элюирования.

Обзор ранних работ по газовой хроматографии, представляющих в настоящее время лишь исторический интерес, приводится в статьях [43, 50, 114, 115]. Новые теоретические и практические исследования по адсорбционной газовой хроматографии изложены в работах Кремера [47—49], Рея [212], Туркельтауба [228—231], Паттона [196] и Янака

[129, 138]. Большого размаха газовая хроматография достигла, однако, лишь после внедрения газо-жидкостной хроматографии, что является заслугой Джеймса и Мартина, опубликовавших в 1952 г. фундаментальную работу [124], основанную на теоретических принципах, разработанных Мартином и Синджем [184] еще в 1941 г.

2. ТЕОРИЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В основном процессы, происходящие при газовой хроматографии, те же, что и при хроматографии в жидкой фазе. Однако такие особенности газообразной среды, как большая скорость диффузии, сжимаемость, низкая вязкость и т. д., обусловливают определенные различия.

Теоретически отдельные виды хроматографии могут быть подразделены либо по типам изотерм (линейные или нелинейные), либо по идеальности или неидеальности условий разделения. Линейная и нелинейная хроматографии характеризуются коэффициентом распределения, т. е. отношением между количеством растворенного вещества в единице объема неподвижной фазы и количеством того же вещества в единице объема подвижной фазы. В случае линейной хроматографии коэффициент распределения не зависит, а в случае нелинейной, напротив, зависит от концентрации вещества. При «идеальной» хроматографии отношение между двумя фазами в каждой точке колонки, так же как и скорость протекания подвижной фазы, должны быть постоянными, наполнение колонки должно быть равномерным, молекулярная диффузия растворенного вещества в аксиальном направлении не должна происходить ни в одной из фаз, и равновесие между обеими фазами должно устанавливаться мгновенно. При «неидеальной» хроматографии эти условия не соблюдаются.

2.1. Классификация теорий газовой хроматографии

Теории хроматографического процесса можно разделить на четыре группы, которые схематически изображены на рис. 444 (Мартин [180]).

1. *Теория линейной идеальной хроматографии* была разработана Вильсоном [238]. Форма хроматографической полосы не меняется в процессе элюирования, отдельные компоненты смеси не влияют друг на друга.

2. *Теория нелинейной идеальной хроматографии* была первоначально разработана Вильсоном [238], а позднее Де Вольтом [234] применительно к одному веществу. Одна составляющая смеси может влиять на поведение другой, полного разделения зон не происходит [7].

3. *Теория нелинейной неидеальной хроматографии* была обсуждена в работе Клинкенберга и Сейнитцера [157]. Основные данные относятся к системе газ — адсорбент. Математические выводы очень сложны.

4. *Теория линейной неидеальной хроматографии* особенно важна для теоретических исследований хроматографии в системе жидкость — жидкость и газ — жидкость, так как условия линейности изотерм обычно соблюдаются с достаточной степенью точности.

Теория линейной неидеальной хроматографии была разработана наиболее подробно; на основании различных допущений предложено три математических способа обработки этой теории.

Первый способ — способ теоретических тарелок [89, 184, 185], согласно которому хроматографию рассматривают как прерывный многоступенчатый процесс. Теоретическая тарелка определяется как такая длина

участка хроматографической колонки, на протяжении которой концентрации вещества в подвижной и в неподвижной фазах находится в равновесии.

По второму динамическому способу [59, 166] хроматографию представляют как непрерывный процесс, причем учитывают диффузию и массообмен. Этот способ в настоящее время является наиболее распространенным и наиболее полезным в хроматографической практике.

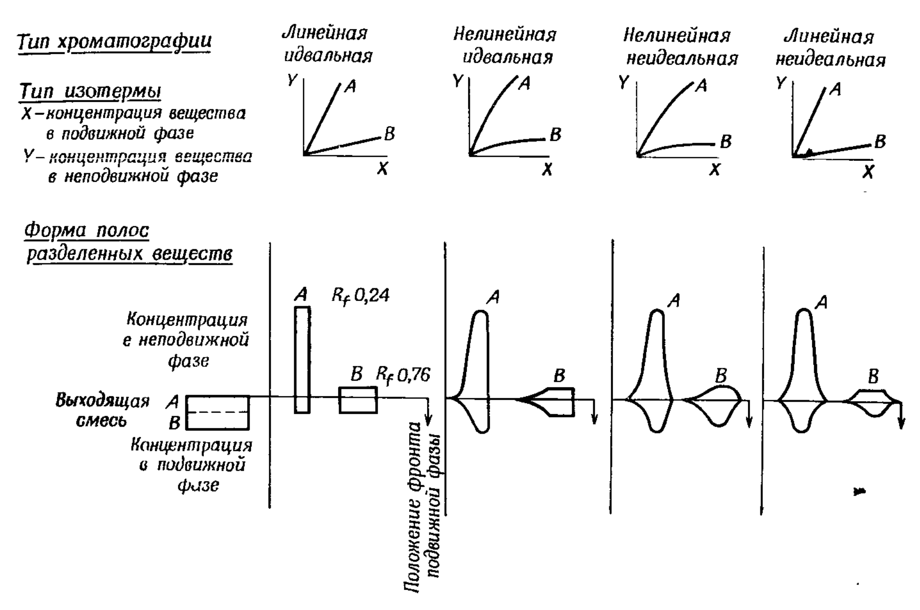


Рис. 444. Классификация хроматографических теорий по Мартину [180].

Третий способ учитывает подвижность молекул, которая обусловливает «размывание» хроматографических кривых [227]. Этот способ не получил такого распространения как первые два.

В первом случае (способ теоретических тарелок) постепенное установление равновесия ведет к распределению, выражаемому биноминальным уравнением; во втором случае установление равновесия связано с распределением типа Пуассона. Хотя для достаточно большого числа равновесий оба типа распределения оказываются очень близкими к гауссовской кривой [157], было показано, что ширина хроматографических зон различна. Механизм, обусловливающий расширение зон при хроматографии, был изложен ван Деемтром с сотрудниками [59]. Обзор комбинаций обеих теорий сделал Кейлеманс [151].

Основными причинами расширения хроматографических зон являются турбулентная диффузия, зависящая от качества наполнения колонки, молекулярная диффузия и сопротивление массообмену. С учетом этих факторов было выведено основное уравнение для высоты, эквивалентной теоретической тарелке при хроматографии в системе газ — жидкость:

$$H = \underbrace{2\lambda d_p}_{} + \underbrace{\frac{\gamma D_{газ}}{u}}_{} + \underbrace{\frac{8k' \quad d_f^2}{\pi^2 (1+k')^2 D_{жидк}}}_{} \cdot u, \qquad (1)$$

Член, характеризующий влияние турбулентной диффузии — Член, характеризующий молекулярную диффузию — Член, характеризующий сопротивление массообмену

где H — высота, эквивалентная теоретической тарелке; λ — статистическая неоднородность набивки; dp — средний размер частиц; γ — поправочный фактор, характеризующий кривизну капилляров; $D_{газ}$, $D_{жидк}$ — коэффициенты диффузии в газообразной и жидкой фазах; u — линейная скорость газа в наполненной колонке; k' — произведение коэффициента распределения на отношение объема жидкости к объему газа в хроматографической колонке.

Это уравнение можно написать в упрощенной форме $H = A + B/u + Cu$, где A, B и C — константы, соответствующие отдельным членам уравнения (1). Уравнение представляет собой гиперболу с минимумом H, отвечающим значению u, при котором колонка работает наиболее эффективно. Однако вследствие сжимаемости газовой фазы величина u по всей

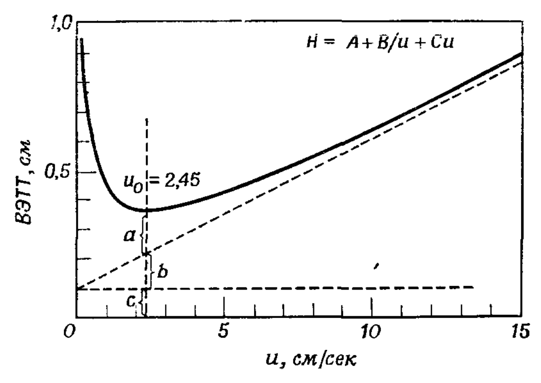


Рис. 445. Зависимость ВЭТТ от линейной скорости газа-носителя по Кейлемансу [151].

колонке не постоянна, и только небольшая часть колонки работает с максимальной эффективностью. Выводы, вытекающие из этого уравнения, имеют большое практическое значение для конструирования эффективных колонок.

На рис. 445 это уравнение изображено графически. Из графика видно, что зависимость ВЭТТ от u линейна при всех значениях u. Величина турбулентной диффузии не зависит от скорости газовой фазы.

С увеличением скорости прохождения газа сопротивление массообмену возрастает, а продольная диффузия, наоборот, уменьшается.

2.2. Расчет числа теоретических тарелок

Для сравнительной оценки эффективности колонок было разработано несколько методов расчета числа теоретических тарелок [124, 172]. В связи с тем что при газо-жидкостной хроматографии все они дают несовпадающие

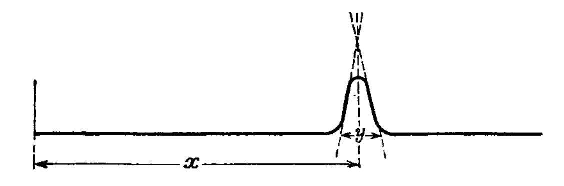


Рис. 446. Схема для вычисления числа теоретических тарелок.

x — расстояние максимума кривой от старта; y — ширина пика, вычисленная с помощью касательных.

результаты, был предложен следующий графический метод [60]: к боковым сторонам пика проводят касательные и измеряют отрезок y, отсекаемый ими на нулевой линии (рис. 446). Затем измеряют расстояние x вершины пика от начала хроматографической кривой (включая «мертвый объем» колонки). Расчет числа теоретических тарелок производят по формуле: $16(x/y)^2$. Полученное значение справедливо только для данного вещества. Это означает, что одна и та же колонка может иметь разное число теоретических тарелок в зависимости от того, по какому компоненту смеси производится расчет. Способ расчета изображен на рис. 446.

2.3. Удерживаемый объем

Основной величиной, характеризующей поведение вещества в условиях газовой хроматографии, является время элюирования [124]. Временем элюирования называют величину, показывающую, во сколько раз зона данного вещества движется по колонке медленнее, чем газ-носитель (например, водород). Эта характеристика зависит от таких параметров, как температура, скорость тока газа-носителя, качество наполнения колонки, размеры аппаратуры и т. д. Зависимость величины времени элюирования от скорости тока газа-носителя устраняется введением понятия «удерживаемый объем» [124], которое определяется как произведение времени элюирования на скорость протекания газа-носителя. Фактически это объем газа-носителя, прошедший через колонку с момента внесения образца до момента, когда данный компонент смеси выходит из хроматографической колонки в максимальной концентрации.

В связи с тем что удерживаемый объем зависит от ряда параметров («мертвого объема» колонки, ее температуры, количества и вида неподвижной фазы, природы газа-носителя, перепада давления в колонке), в практику было введено понятие «исправленный удерживаемый объем» [172].

В полученные величины вносят следующие поправки [60]:

А. Поправка на мертвый объем. Для этого измеряют объем газа-носителя (при давлении у выхода из колонки в пересчете на температуру 0°), прошедшего через колонку от момента введения в колонку пробы какого-либо другого, не взаимодействующего с неподвижной фазой газа, до момента выхода его через детектор.

Б. Поправка на перепад давления [60]. Удерживаемый объем умножают на фактор

$$\frac{3\left(\frac{p_1}{p_0}\right)^2-1}{2\left(\frac{p_1}{p_0}\right)^3-1}, \qquad (2)$$

где p_1 — давление у входа в колонку, а p_0 — давление у выхода из колонки.

В. Поправка на вес неподвижной фазы. Удерживаемый объем делят на вес неподвижной фазы (выраженный в граммах).

Для учета всех поправок вводится понятие «удельный удерживаемый объем», который представляет собой объем газа-носителя при 0° и давлении газа у выхода из колонки (с поправками на перепад давления и мертвый объем), при прохождении которого хроматографируемое вещество при концентрации, близкой к нулю, элюируется в максимальном количестве с 1 *г* наполнителя. Эта величина не зависит от условий работы колонки.

Хроматографические данные выгодно также выражать при помощи «относительного удерживаемого объема», который представляет собой отно-

шение найденного удерживаемого объема данного компонента анализируемой смеси к удерживаемому объему другого, произвольно выбранного компонента.

3. АППАРАТУРА

Любой аппарат для газовой хроматографии состоит из следующих главных узлов: источника газа-носителя с регулятором давления, устройства для введения образца, хроматографической колонки, термостата, хроматографического детектора и устройства для регистрации результатов анализа.

Схематически такая аппаратура изображена на рис. 447. Из баллона газ-носитель через редукционный вентиль подается через сравнительный

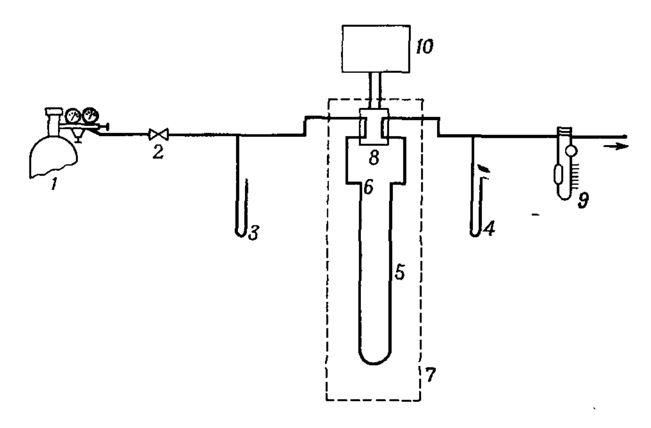


Рис. 447. Схема прибора для газовой хроматографии.

1 — баллон с газом-носителем; 2 — игольчатый вентиль тонкой регулировки; 3 — манометр на входе в колонку; 4 — манометр на выходе из колонки; 5 — хроматографическая колонка; 6 — место введения образца; 7 — термостат; 8 — детектор; 9 — расходомер; 10 — самописец.

канал детектора в хроматографическую колонку. В начале колонки установлено устройство для введения образца. Введенная смесь разделяется в колонке на отдельные компоненты, вымываемые газом-носителем порознь, через различное время после внесения смеси в колонку. Перепад давления в колонке измеряется манометром.

Газ, выходящий из колонки, поступает в измерительную часть детектора. Если работу проводят в препаративном масштабе, то к детектору присоединяют устройство для отбора фракций.

В некоторых случаях газ-носитель отсасывают вакуумным насосом, снабженным маностатом. Скорость газа-носителя измеряют расходомером, который при избыточном давлении у входа в колонку помещают в конце колонки, а при уменьшенном — непосредственно перед нею. В аналитических приборах в конце линии помещают поглотительную трубку с активированным углем с тем, чтобы не загрязнять атмосферу лаборатории. Если хроматографируют вещества с т. кип. выше 60—70°, то колонку и детектор приходится термостатировать при повышенной температуре. Сигналы детектора записывают регистрирующим устройством.

3.1. Газ-носитель

Газы, используемые в качестве подвижной фазы, выбирают в зависимости от природы разделяемой смеси и от используемой системы детектирования. Необходимо, чтобы эти газы были инертны по отношению к адсорбентам и к неподвижным фазам, а также к парам анализируемых образцов. В качестве газов-носителей чаще всего используют азот, водород, гелий, аргон, двуокись углерода, а в отдельных случаях — воздух или кислород. Газы отбирают обычно из стальных баллонов и, в случае необходимости, подвергают предварительной очистке и осушке. Очень чистый водород и кислород получают электролизом. С газами более высокого молекулярного веса (например, с азотом) достигается лучшее разделение, потому что диффузия анализируемых веществ в этом случае меньше. При наименее чувствительном способе детектирования (по теплопроводности) более выгодны газы с низкой вязкостью и с высокой теплопроводностью.

Данные об относительной теплопроводности различных веществ приведены в табл. 48.

Таблица 48

Теплопроводность газов при 0 и 100° по отношению к теплопроводности воздуха

Вещество	Молекулярный вес	Теплопроводность	
		0°	100°
Воздух	28,82	1,00	
Водород	2,01	7,00	8,94
Гелий	4,00	5,87	
Азот	28,01	1,00	0,99
Кислород	32,00	1,01	1,03
Аргон	39,99	0,68	0,68
Этан	30,07	0,75	1,06
Изопентан	72,15	0,51	0,69
Бензол (пары)	78,11	0,37	0,56
Двуокись углерода	44,01	0,59	0,68
Этанол (пары)	46,07	0,57	0,68

В большинстве случаев в качестве газа-носителя применяют азот (чистый или с пониженным содержанием кислорода). Его преимуществами являются низкая стоимость, простота очистки и безопасность в обращении. Теплопроводность азота близка к теплопроводности большинства органических веществ, поэтому при количественном анализе с детекторами по теплопроводности при применении азота получают приближенные результаты. В этом случае лучше проводить калибровку прибора для каждого компонента смеси. В случае органических соединений, относящихся к одному гомологическому ряду, калибровка не обязательна. Для хроматографических целей надо применять возможно более чистый водород. Следует отметить высокую теплопроводность водорода, которая значительно выше теплопроводности большинства органических соединений. При употреблении детектора по теплопроводности это свойство выгодно сказывается

на повышении чувствительности метода. Кроме того, в большинстве случаев отпадает необходимость калибровки прибора для каждого компонента смеси. Малая вязкость водорода позволяет работать с небольшим перепадом давления в колонке, однако следует опасаться утечки через неплотности аппаратуры, чреватой возможностью взрыва. По физическим свойствам к водороду очень близок гелий, который более удобен тем, что он не горит и не взрывоопасен. В настоящее время препятствием к широкому применению гелия является его высокая стоимость. Аргон используют в основном в приборах с ионизационными детекторами (его стоимость относительно низка). Двуокись углерода по сравнению с вышеприведенными газами обладает меньшей теплопроводностью, и ее используют главным образом для адсорбционной хроматографии по методу Янака [129] или при препаративном разделении веществ.

Для успешной работы необходимо обеспечить постоянство расхода газа-носителя, так как от этого сильно зависят не только количественные, но и качественные результаты анализа. Для этого необходимы маностаты, манометры и расходомеры.

В качестве маностата используют редукционные вентили, тонкие игольчатые вентили, ртутные маностаты различных конструкций, дросселирующие капилляры и т. д. Сопротивление колонки, как правило, выражают в миллиметрах ртутного столба. При аналитической хроматографии чаще всего применяют избыточное давление, так как колонка, работающая при уменьшенном давлении, обычно обладает меньшей разделительной способностью. При препаративной хроматографии иногда используют вакуум, что дает возможность понизить температуру; тем самым устраняют опасность конденсации фракций до поступления их в приемник.

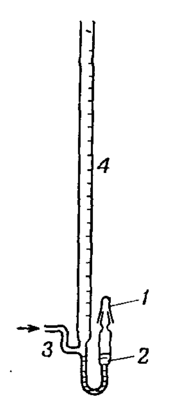
Скорость газа-носителя измеряют обычным капиллярным расходомером. Очень удобен простой расходомер с мыльным раствором (рис. 448), измерение которым проводят следующим образом: резиновый колпачок *1* сжимается, благодаря чему поднимается уровень мыльного раствора *2*. Газ-носитель, вступающий в бюретку *4* в месте *3* образует пузырек, поднимающийся вверх. Расход газа определяют по времени, за которое пузырек проходит расстояние между двумя делениями бюретки, соответствующими определенному объему. Такой расходомер можно использовать для калибровки других расходомеров, например капиллярных. Ротаметры применяют сравнительно редко. Расход газа-носителя в аналитических колонках, как правило, составляет десятки миллилитров в минуту, а в препаративных — значительно больше в зависимости от поперечного сечения колонки.

3.2. Хроматографическая колонка

Хроматографические колонки в зависимости от назначения можно разделить на аналитические и препаративные. Аналитические колонки по конструкции делятся на набивные и капиллярные.

Для изготовления хроматографических колонок используют трубки из различных материалов: стекла, меди, нержавеющей стали, полиэтилена и т. д. Стеклянные колонки более доступны, их преимуществом является простота контроля при заполнении. Медные колонки удобны благодаря своей гибкости. Колонки из нержавеющей стали рекомендуются для хроматографии при высоких температурах. Форма хроматографических колонок, как правило, определяется их размерами. Колонки могут быть пря-

мыми, U- и W-образными или спиральными. Аналитические набивные колонки имеют длину от 30 до 300 *см*. Колонки, используемые при адсорбционной хроматографии, значительно короче, чем колонки для распределительной хроматографии. Внутренний диаметр колонок составляет обычно 4—7 *мм*. Для работы в препаративном масштабе размеры колонок можно увеличить, однако одновременно с этим значительно уменьшается их эффективность. При диаметре 15—25 *мм* оптимальная длина составляет 5—20 *м*. Большим колонкам можно придать спиральную форму. Диаметр спирали



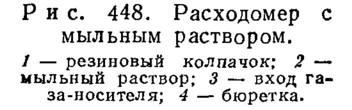


Рис. 448. Расходомер с мыльным раствором.

1 — резиновый колпачок; *2* — мыльный раствор; *3* — вход газа-носителя; *4* — бюретка.

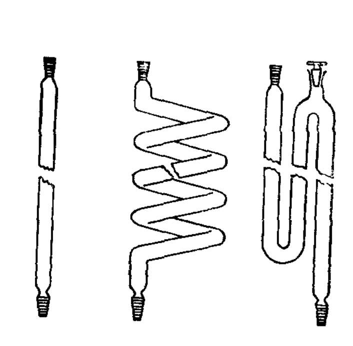


Рис. 449. Некоторые типы колонок для препаративной хроматографии [176].

должен быть по крайней мере в 10 раз больше, чем внутренний диаметр колонки. Различные типы препаративных колонок изображены на рис. 449.

Как правило, разделительная способность хроматографической колонки зависит в значительной степени от качества ее наполнения. Наполнение должно быть равномерным, чтобы при прохождении газа-носителя не образовывались каналы в местах наименьшего сопротивления. В случае прямых или U-образных хроматографических колонок равномерное наполнение достигается постукиванием или при помощи вибратора. Спиральные колонки можно наполнять перед свертыванием в спираль. Концы наполненных хроматографических колонок закрывают кусочками стеклянной ваты. С остальными частями аппаратуры колонка соединяется при помощи силиконового каучука или тефлона, стеклянными или металлическими шлифами; металлические колонки соединяются нарезными концами или накидными гайками с металлическими капиллярами.

В последние годы все шире применяют капиллярные хроматографические колонки [66, 91]. В большинстве случаев это капилляры без набивки длиной 20—200 *м* с внутренним диаметром 0,1—0,5 *мм*. Они изготавливаются из стекла [64, 66], пластических масс [217] и т. д. Внутренняя поверхность капилляра покрыта пленкой неподвижной фазы, на которой и происходит процесс разделения. Высокое сопротивление капиллярной колонки компенсируется небольшим расходом газа-носителя (приблизительно 0,5 *мл/мин*). Поэтому образцы веществ, разделяемых на капиллярной колонке, должны быть очень малы (приблизительно 2—100 *мкг*). Преимущество капиллярных колонок заключается в их исключительно высокой разделительной способности, которая достигает сотен тысяч теоре-

тических тарелок. Так, например, Скотт [217] достиг на найлоновом капилляре размером 300 *м* × 0,5 *мм*, смоченном динонилфталатом, для *н*-гексана эффективности 500 000 теоретических тарелок, а для бутана —750 000 теоретических тарелок. Другим преимуществом капиллярных колонок является относительно небольшое время элюирования (приблизительно 20—90 *мин*) и возможность разделения смесей веществ с очень широким интервалом температур кипения (50—200°).

3.3. Термостат

Ввиду того что скорость продвижения компонентов смеси по хроматографической колонке сильно зависит от температуры, колонку помещают в термостат (жидкостный, паровой или воздушный). В простейшем случае термостат имеет рубашку, обогреваемую парами жидкости, кипящей в узком диапазоне температур [112]. Недостаток такого термостата состоит в необходимости постоянно иметь под рукой большое число жидкостей с различными температурами кипения. Жидкостные термостаты с принудительной циркуляцией жидкости пригодны для работы при средних температурах (приблизительно до 150°). Оба упомянутых типа термостата в настоящее время заменены воздушным термостатом. Он представляет собой обогреваемый электричеством шкаф с принудительной циркуляцией горячего воздуха, которая осуществляется вентилятором или турбиной, помещаемой, как правило, на дне термостата. Этот термостат дает возможность поддерживать любую заданную температуру и позволяет работать в области высоких температур (ср. [71]). В некоторых случаях (см. ниже) термостат снабжают устройством для повышения температуры в ходе анализа по определенной программе (ср., например, [108, 194]).

3.4. Наполнение хроматографических колонок

Набивку хроматографических колонок выбирают в зависимости от того, с какой системой предполагают работать: газ — адсорбент или газ — жидкость.

В первом случае набивка представляет собой поверхностно-активное, тщательно измельченное вещество, имеющее возможно меньшее число активных центров, способствующих необратимой адсорбции. Обычно адсорбенты разделяют на полярные и неполярные.

Неполярным адсорбентом является, например, активированный уголь; его частицы имеют поры радиусом от десятков до тысяч ангстремов, которые и обусловливают его адсорбционные свойства [155, 199]. Неполярные адсорбенты пригодны для разделения газов с различной величиной молекул, но непригодны для разделения газов, молекулы которых мало отличаются друг от друга по своей пространственной структуре. Так, например, на неполярных адсорбентах можно разделить смесь этана, этилена и ацетилена, но не удается разделить смесь окиси углерода и окиси азота.

Полярными адсорбентами являются, например, силикагель и активная окись алюминия. Величина и форма пор различны для различных марок силикагеля, а иногда даже один сорт силикагеля имеет поры, значительно различающиеся по величине [156]. Полярные адсорбенты позволяют разделять газы, молекулы которых отличаются по своей внутренней энергии, по степени асимметрии или по полярности. Возможно также разделение газов, отличающихся друг от друга по дипольным моментам или

по степени ненасыщенности молекул. Свойствами полярных адсорбентов обладают также природные или синтетические цеолиты [27, 28]. Они представляют собой щелочные алюмосиликаты, которые выгодно отличаются от других упомянутых сорбентов тем, что имеют очень однородный размер пор. На цеолитах можно разделить углеводороды с прямой и разветвленной цепью (*н*-бутан и изобутан) или смеси моно- и дизамещенных галогенпроизводных (хлористый метил и дихлорметан) и т. д. *

Адсорбенты для адсорбционной газовой хроматографии перед употреблением активируют; так, активированный уголь выдерживают 3 *час* при 120°, а силикагель — около 5 *час* при 180°.

Для хроматографии в системе газ — жидкость колонку наполняют измельченным инертным материалом (*носителем*), смоченным термостойкой жидкостью (*неподвижной фазой*).

Носителем может быть любое малопористое твердое вещество, имеющее достаточно большую поверхность. Носитель должен отличаться небольшой поверхностной активностью и не должен содержать примесей, способных оказать каталитическое действие на хроматографируемые вещества или на неподвижные фазы. В табл. 49 перечислены некоторые из наиболее часто употребляемых носителей.

Таблица 49

Некоторые иосители для газовой хроматографии

Носитель	Литература	Носитель	Литература
Диатомит, обработаниый термически	139	Мека	6
		Кизельгур	6
Диатомит, обработаниый мокрым способом	139	Эмбацел	208
		Силикатный кирпич	208
Диатомит, СК	139	Кирпичиая пыль	208
Светофильтр	139	Целлит 545	124
Поровииа	177	Огиеупор С-22	61
Рисорб I	164	Хромосорб	208
Рисорб BKL	164	Гифло	208
Изоляционный кирпич	164	Стерхамол	149
Диатомит	164	S-80	164
Пористое стекло	222		

Разделительная способность колонки во многом зависит от величины частиц носителя. Размер частиц выбирается в зависимости, с одной стороны, от максимального давления, допустимого на данной колонке, а с другой — от масштабов хроматографирования. В старых работах [124] обычно рекомендовались мелкозернистые носители (например, целлит 545) с величиной частиц 0,02—0,04 *мм*. Такая набивка оказывала большое сопротивление току газа-носителя, вследствие чего необходимо было работать со значительным избыточным давлением у входа в колонку. Позднейшие исследования [68, 150] показали, что можно успешно использовать равномерно измельченные грубозернистые материалы. С уменьшением величины частиц

* Подробнее о цеолитах см. гл. XIV, разд. 8.

разделительная способность колонки возрастает, но одновременно возрастает перепад давления газа-носителя и время, необходимое для анализа.

В настоящее время для аналитических колонок чаще всего используют носители с размером частиц 0,2—0,3 *мм* или 0,2—0,4 *мм*, а для препаративных — носители с размером частиц 0,4—0,5 *мм* и более.

Для успешного разделения смеси веществ при помощи газо-жидкостной хроматографии принципиальное значение имеет выбор неподвижной фазы. Для того чтобы можно было многократно использовать одну и ту же колонку и получать при этом воспроизводимые результаты, неподвижная фаза должна быть инертной и не должна изменяться в условиях анализа; кроме того, она должна также хорошо растворять все разделяемые компоненты, она должна иметь относительно невысокий молекулярный вес и низкую вязкость. Поскольку эти свойства обычно не совмещаются, приходится выбирать некоторое компромиссное решение.

Обычно количество неподвижной фазы составляет от 2 до 30% веса носителя. Ее высокое процентное содержание улучшает разделение, но увеличивает время элюирования и способствует диффузии хроматографируемых компонентов, что приводит к расширению элюционных зон. При низкой концентрации неподвижной фазы компоненты смеси быстро проходят по колонке, но часто проявляется отрицательное влияние остаточной адсорбции носителя.

Нанесение неподвижной фазы на носитель производится, как правило, путем смешения последнего с раствором фазы в летучем органическом растворителе при постепенном упаривании смеси в вакууме.

Так, например, при нанесении полиэтиленгликольадипата (10 вес. %) на поровину (0,2—0,3 *мм*; 90 вес. %) поступают следующим образом: в круглодонной колбе растворяют 10 *г* полиэтиленгликольадипата в чистом хлороформе. К раствору присыпают 90 *г* поровины, так чтобы последняя была полностью покрыта растворителем. Смесь выдерживают 1 *час* при периодическом перемешивании. Затем при постоянном перемешивании отгоняют растворитель в вакууме на водяной бане. Конец упаривания определяется тем, что носитель становится сыпучим и исчезает запах растворителя.

Если неподвижная фаза представляет собой твердое вещество, то ее можно наносить и без растворителя. Для этого измельченное вещество тщательно смешивают с носителем и нагревают выше температуры плавления. В процессе нагревания смесь необходимо интенсивно перемешивать.

3.5. Введение образца

Способ введения образца в хроматограф выбирают в зависимости от свойств анализируемой смеси, и он должен удовлетворять следующим условиям: образец должен быть как можно быстрее подан в начало колонки в виде газа, при введении образца не должны нарушаться равновесные условия в колонке, размер образца и вся операция должны быть полностью воспроизводимы.

Поскольку образец должен поступать в колонку в газообразной форме, при работе с жидкими или твердыми веществами между дозатором и колонкой часто помещают подогреватель, обеспечивающий мгновенное испарение образца. Его температура устанавливается приблизительно на 30—50° выше температуры самой колонки.

При аналитической хроматографии стремятся к тому, чтобы вводимый образец был как можно меньше, так как с уменьшением величины образца возрастает эффективность колонки. Газообразные образцы имеют обычно

объем 0,01—5 *мл*, жидкие весят от 2 *мкг* до 20 *мг*. Напротив, при препаративной хроматографии стремятся разделить за одну операцию возможно большее количество вещества, и объем разделяемой пробы составляет около 1 *мл*, а иногда доходит и до 100 *мл* [26].

Газообразные образцы вводят, например, с помощью инъекционных шприцев, которыми прокалывают резиновую пробку, закрывающую вход в колонку.

Для серийных анализов удобна проточная пипетка [197] (рис. 450). При введении пробы ртутной газовой бюреткой [103, 130] отмеренный объем газа выталкивается в колонку столбиком ртути. Удобный способ введения газообразных проб основан на применении двухходовых кранов [148] (рис. 451) и пневматических вентилей [117].

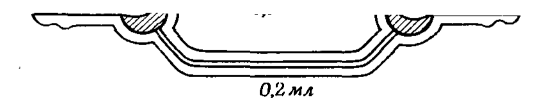
При введении жидких образцов при помощи инъекционных шприцев [211] вводимый объем редко бывает воспроизводимым. Поэтому были предложены сложные конструкции шприцев [40], в которых точное введение пробы осуществляется микрометрическим винтом (см., например, [20]), перемещающим поршень шприца. Один из самых точных инъекционных шприцев [213] имеет общий объем 1 *мкл* и разделен на 100 делений. Согласно данным некоторых авторов [143, 225], жидкие пробы можно вводить при помощи микропипеток. Очень точного дозирования как твердых, так и жидких образцов можно добиться введением взвешенных количеств веществ в заплавленных капиллярах, разбиваемых в дозаторе при помощи специального устройства [82, 140, 186]. На рис. 452 изображена конструкция такого дозатора [140]. Посредством системы кранов *10* и *11* без перекрывания тока газа-носителя в дозатор вводят капилляр *7* с образцом и оставляют его там на несколько минут до тех пор, пока он не примет температуры окружающей среды. Затем рычагом *2* капилляр разбивают. Осколки разбитого капилляра собирают в воронке *5*, которую очищают перед следующим анализом.

В литературе описано сходное устройство, удобное для введения жидких и твердых веществ при температурах выше 150°. В нем используют капилляр или ампулу из легкоплавкого сплава [72], в который заплавляют образец. Капилляр с образцом подается затем в нагретую камеру, где происходит расплавление металлической оболочки и испарение образца.

Введение жидких образцов в капиллярные колонки представляет собой проблему, которая до сих пор еще не вполне решена. Существующие конструкции [45, 62, 144] основаны на принципе разделения всего объема газообразного образца в определенном отношении (1 : 100—1 : 1000) при помощи Т-образного разветвления. Образец, вес которого не превышает 10 *мг*, вносят в поток газа-носителя, и он испаряется. В колонку вводят только часть образовавшейся смеси, которая соответствует отношению диаметров капиллярной колонки и трубки, через которую избыток смеси сбрасывается в атмосферу.

При дозировании в препаративных приборах не требуется большой точности отмеривания образца. Важно лишь, чтобы жидкий образец был быстро испарен и направлен с газом-носителем в колонку. Вводить образцы можно, например, инъекционными шприцами [154], а в случае вакуумной системы — стеклянными баллончиками [176] или автоматическими дозирующими насосами [24]. Описаны также и другие способы дозирования (см., например, [221]).

Относительные достоинства и недостатки различных способов введения проб можно охарактеризовать следующим образом: чаще всего дозирование осуществляют при помощи инъекционных шприцев, которые удобны для



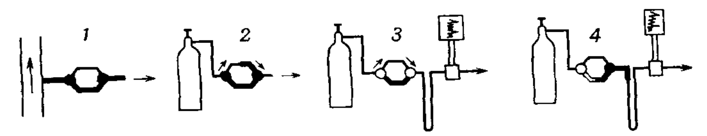


Рис. 450. Проточная пипетка [197] и схема введения образца при помощи этой пипетки [143б].

1 — наполнение пипетки; 2 — подготовка (соединительную трубку и кран обратной продувки промывают газом-носителем); 3 — присоединение к хроматографической колонке; 4 — введение образца.

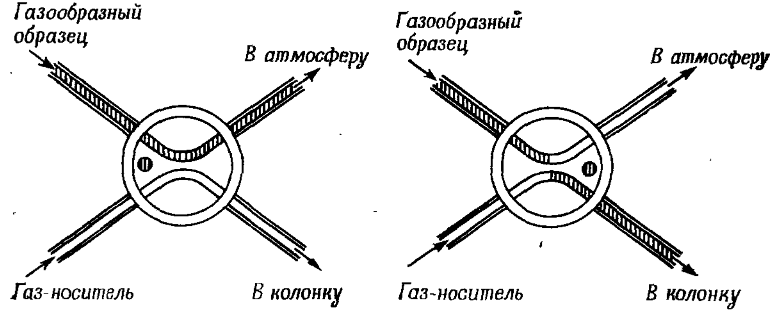


Рис. 451. Схема двухходового крана для дозирования газообразных проб [148].

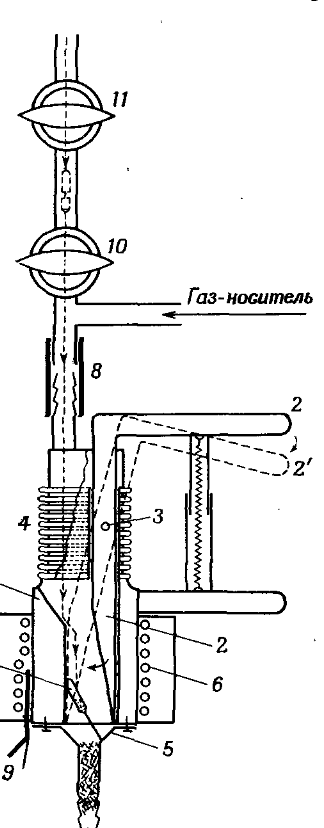


Рис. 452. Схема дозатора с устройством для разбивания ампул [140].

1—бронзовый блок; 2—рычаг (2, 2'—крайние положения рычага); 3—ось; 4—гофрированная медная трубка; 5—металлическая воронка с отводной трубкой; 6—нагревательная спираль; 7 — капилляр с образцом; 8 — резиновое соединение 9 — термопара; 10 и 11 — система кранов для внесения капилляров с образцом.

жидких и газообразных веществ. Этот способ пригоден, однако, лишь при температурах, не превышающих 300°. Газовые пипетки с кранами удобны при низких температурах (до 150°). Преимущество метода дозирования капиллярами заключается в возможности введения точных количеств образца и в полной воспроизводимости результатов. Этим способом введения проб можно пользоваться при высоких температурах.

3.6. Хроматографические детекторы

«Хроматографический детектор»— это устройство, превращающее результаты хроматографического разделения в удобную для регистрации форму. С этой целью в принципе могут быть использованы любые из физических и химических свойств, присущих смеси газа-носителя с хроматографируемыми веществами. В литературе описано много различных типов детекторов (см. обзоры [4, 242]).

В идеале хроматографический детектор должен отвечать следующим требованиям: высокая чувствительность к анализируемым веществам, мгновенная реакция на изменение состава газовой фазы, линейная зависимость сигнала детектора от концентрации компонентов в газе-носителе в широком диапазоне концентраций, независимость сигнала детектора от температуры, давления и скорости газа-носителя, стабильность нулевой линии, простота конструкции, безотказность в работе и низкая стоимость.

Для оценки эффективности или чувствительности детектора было предложено следующее уравнение [68]:

$$S=\frac{AC_1C_2C_3}{W},$$

где S — чувствительность (*см*^{3}·*мв*/*мг*); A — площадь пика (*см*^{2}); C_1 — чувствительность самописца (*мв*/*см*); C_2 — скорость передвижения бумаги при записи (*см*/*мин*); C_3 — расход газа-носителя у входа в колонку (*см*^{3}/*мин*), приведенный к нормальной температуре и давлению; W — вес образца (*мг*).

Детекторы обычно разделяют на две группы: *интегральные* и *дифференциальные*. Интегральный детектор измеряет определенное свойство веществ, выходящих из хроматографической колонки, и дает интегральную хроматограмму в виде ступенчатой кривой (см. рис. 463). Дифференциальный детектор измеряет мгновенное изменение концентрации выходящих компонентов. Получаемая в этом случае хроматограмма по своей форме близка к гауссовской кривой распределения (см. рис. 464).

В обоих случаях результаты записи могут быть использованы для получения количественных данных. В случае интегральной хроматограммы концентрация выходящих из колонки компонентов определяется высотой ступеней на кривой, а в случае дифференциальной хроматограммы концентрация каждого компонента соответствует площади, ограниченной элюционной кривой и нулевой линией.

Один из типов интегральных детекторов работает на основе измерения электропроводности растворов [30]. Газы, выходящие из хроматографической колонки, адсорбируют подходящей жидкостью, после чего измеряют изменение электропроводности раствора, которое пропорционально концентрации содержащегося в нем вещества.

Другой принцип детектирования основан на измерении объема газа при постоянном давлении [131]. Детектором в этом случае служит *газовая бюретка* (рис. 453) с делениями по 0,01 *мл*, наполненная 50%-ным раство-

ром едкого кали. Компоненты разделяемой смеси уносятся газом-носителем, которым в данном случае является двуокись углерода, и поступают в газовую бюретку, где газ-носитель количественно поглощается раствором щелочи, а непоглощенный газ собирают и объем его замеряют. В результате получают истинные объемы индивидуальных компонентов смеси, а также данные об их увеличении в зависимости от времени, т. е. интегральную хроматограмму. Этот способ нельзя использовать для детектирования кислых газов, а также газов, растворяющихся в растворе едкого кали или реагирующих с ним.

Было также предложено использовать для детектирования данные, полученные путем измерения давления газа при постоянном объеме [46].

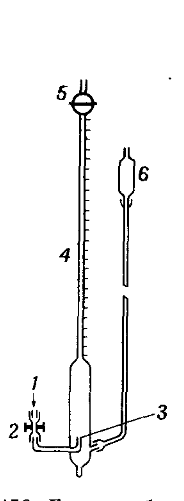


Рис. 453. Газовая бюретка.

1 — вход газа-носителя; 2 — зажим; 3 — сужение; 4 — градуированная часть; 5 — кран для выпуска газа; 6 — уравнительный сосуд с раствором щелочи.

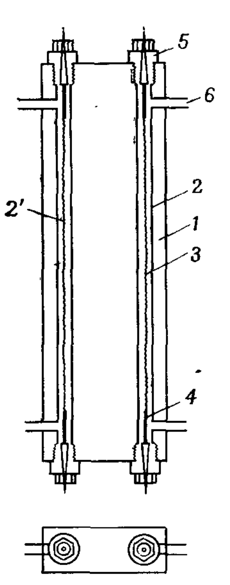


Рис. 454. Схема детектора по теплопроводности.

1 — металлический блок детектора; 2, 2' — измерительная и сравнительная ячейки детектора; 3 — нить сопротивления; 4 — металлический держатель нити; 5 — изолятор; 6 — выход из ячейки.

Смесь элюированных веществ и газа-носителя, которым в данном случае также является двуокись углерода, по выходе из колонки пропускают через концентрированный раствор едкого кали, который поглощает двуокись углерода. Отдельные компоненты смеси собирают в специальном сосуде, где измеряется давление при постоянном объеме.

Для детектирования летучих веществ кислого или основного характера было использовано титрование [128, 188]. При этом газ-носитель по выходе из колонки направляется в сосуд для титрования с индикатором. С изменением pH меняется окраска раствора, которая фиксируется визуально или при помощи фотоэлемента, сигнал которого может быть использован для автоматизации процесса титрования.

Кулонометрический метод детектирования используется в ограниченном масштабе [168]. Сущность метода заключается в амперометрическом

или потенциометрическом титровании компонентов разделяемой смеси, выходящих из хроматографической колонки.

Детектирование радиоактивных веществ можно осуществлять, измеряя радиоактивность компонентов смеси счетчиком Гейгера — Мюллера, который присоединяют к какому-либо другому хроматографическому детектору (например, к детектору по теплопроводности, см. ниже).

К дифференциальным детекторам относятся прежде всего детекторы, основанные на измерении *теплопроводности* (рис. 454). Такой детектор представляет собой камеру цилиндрической формы, вдоль оси которой припаяны тонкие проволочные сопротивления (например, платиновые или

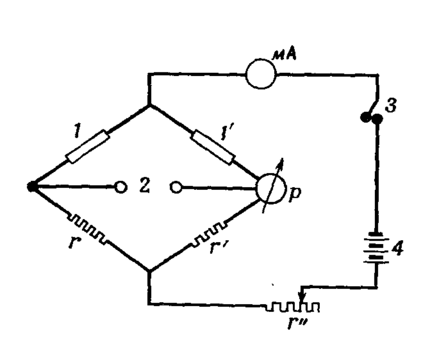


Рис. 455. Соединение ячейки детектора по теплопроводности с мостом Уитстона.

1, 1' — измерительная и сравнительная ячейки; 2 — регистрирующий потенциометр; 3 — ключ; 4 — батарея. r, r' — постоянные сопротивления; p — регулирующий потенциометр; r'' — реостат.

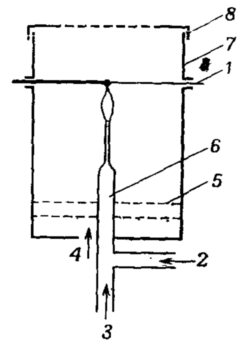


Рис. 456. Схема детектора Скотта.

1 — термопара; 2 — вход газа-носителя; 3 — вход горючего газа; 4 — вход воздуха; 5 — металлическая сетка со слоем пемзы; 6 — горелка; 7 — корпус детектора; 8 — дырчатая крышка детектора.

вольфрамовые), нагреваемые постоянным током. Вместо проволочных сопротивлений можно использовать термисторы. Камеру с постоянной скоростью продувают газом-носителем с возможно большей теплопроводностью (например, водородом). Продуваемый газ обеспечивает перенос тепла от нагретой проволоки к холодным стенкам камеры, вследствие чего проволока постоянно охлаждается. Чувствительность детектора повышается с увеличением разности между температурой проволоки и температурой стенки [190], а также с увеличением диаметра измерительной камеры. Если состав газа, проходящего через камеру, изменяется, т. е. в газе-носителе появляется какой-либо из компонентов хроматографируемой смеси, то соответственно изменяется и теплопроводность газа (в большинстве случаев смесь имеет меньшую теплопроводность, чем чистый газ-носитель). Вследствие этого проволока нагревается и ее электрическое сопротивление уменьшается. На практике употребляют детекторы с двумя камерами — сравнительной и измерительной, проволочные сопротивления которых включаются в мост Уитстона (рис. 455). Такой детектор называется *катарометром*. Для его изготовления выгодно употреблять материалы с хорошей теплопроводностью и большой удельной теплоемкостью (например, бронзу). Детали детекторов по теплопроводности с проволочными сопротивлениями или термисторами описаны в ряде оригинальных работ (например, [4, 9, 12, 19, 23, 39, 53, 55, 57, 123, 190, 197]).

Преимущество детекторов по теплопроводности заключается в простоте их конструкции. Обычно их используют для работы при температурах

в интервале 20—200° (термисторные детекторы — до 180°). Существуют катарометры, работающие при 300° и выше (см., например, [53, 55]). Недостатком детекторов по теплопроводности является то, что они очень сильно реагируют на небольшие изменения расхода газа-носителя и температуры и вместе с тем обладают относительно небольшой чувствительностью.

Другой способ детектирования, нашедший широкое применение, основан *на измерении температуры пламени* газа, выходящего из хроматографической колонки [216]. Работающий на этом принципе детектор носит название горелки Скотта. Газ-носитель, которым в данном случае обычно является водород или смесь водорода с азотом, сжигают в специальной горелке (рис. 456). Над горелкой на небольшой высоте помещают чувствительный термоэлемент, регистрирующий температуру пламени, которая изменяется, если в газе-носителе появляется постороннее вещество. Позднее этот метод был усовершенствован [24]: в качестве газа-носителя стали использовать азот, а водород подводили отдельно и прибавляли к газу-носителю после того, как он пройдет колонку. Достоинствами этого детектора являются его высокая чувствительность, простота конструкции и возможность производить измерения при высоких температурах (вплоть до 300°). «Пламенным» детектором удается, например, определить 0,1 *мкг* бензола в 1 *мл* водорода. Для количественного анализа важно, чтобы для небольших образцов сигнал детектора линейно зависел от концентрации, а его величина была пропорциональна теплоте сгорания отдельных компонентов смеси. При проведении газовой хроматографии в препаративном масштабе можно направить в горелку небольшую часть общего потока газа. Пламенной детектор нельзя использовать для регистрации веществ, вызывающих коррозию термопары или образующих на ней налет продуктов сгорания (например, галогены, окись кремния).

Относительно редко применяется метод Мартина [182], заключающийся в сравнении плотностей газов при помощи так называемых *газовых весов* [182, 192]. Газовые весы представляют собой термостатированный металлический блок с просверленными каналами, по которым проходит газ-носитель. Различие в плотностях газа, выходящего из колонки, и чистого газа-носителя вызывает перемещение газа в поперечной трубе, соединяющей основные каналы. В соединительном канале помещена металлическая проволока, нагреваемая электричеством. По обе стороны проволоки находятся две термопары, которые нагреваются током газа от нагретой проволочки, а при изменении направления перемещения газа охлаждаются. Возникающая при этом электродвижущая сила измеряется и регистрируется. Достоинством этого детектора является незначительная чувствительность к колебаниям температуры и расхода газа-носителя. Его эффективность возрастает с увеличением молекулярного веса детектируемых веществ. Газовые весы позволяют определять молекулярные веса отдельных компонентов смеси без взвешивания [169]. Недостаток газовых весов заключается в их относительно сложной конструкции и невысокой чувствительности.

Описаны также методы детектирования, основанные на измерении *оптического поглощения* в инфракрасной [170] или ультрафиолетовой области [82]. Они обладают рядом преимуществ: большой чувствительностью, возможностью идентифицировать смеси веществ, которые плохо разделяются на колонке (например, *м*- и *п*-ксилолы), отсутствием влияния колебаний давления.

Принцип *пламенного эмиссионного детектирования* был применен в газовой хроматографии Грантом [81, 93]. Метод основан на измерении

световой энергии пламени при сжигании веществ, выходящих из хроматографической колонки. Эта энергия, приблизительно пропорциональная числу атомов углерода в молекуле, учитывается фотоэлементом или, лучше, фотоумножителем [81, 93]. Зависимость величины сигнала от концентрации практически линейна. Достоинством метода является возможность использования его для детектирования высококипящих корродирующих веществ.

Для детектирования в газовой хроматографии были использованы и другие принципы, например *измерение диэлектрических проницаемостей* [100, 233]. Метод основан на измерении емкости конденсатора, в котором роль прокладок диэлектрика выполняет газ. Достоинство конденсаторного детектора состоит в простоте конструкции и небольшом внутреннем объеме. Однако для реализации чувствительности детектора необходима сложная аппаратура.

Другие методы детектирования основаны на измерении емкости вибрационного конденсатора [101, 201], которая зависит от состава проходящего газа, или на измерении скорости звука [239]. В последнем случае измеряют и сравнивают скорость звука в чистом газе-носителе и в смеси газа-носителя с тем или иным компонентом анализируемого вещества. Скорость звука при постоянном давлении пропорциональна молекулярному весу вещества. Неудобством в данном случае является большой объем измерительной камеры детектора (65 *мл*). Было также предложено измерять вязкость выходящего газа [122], которую сравнивают с вязкостью чистого газа-носителя.

Метод *каталитического сжигания* [54, 220] на платиновой проволоке основан на окислении веществ, выходящих из хроматографической колонки, на платиновой спирали, нагреваемой электричеством. Тепло, выделяющееся при сгорании, пропорционально концентрации сжигаемых компонентов; изменение количества тепла измеряется и регистрируется так же, как в детекторах по теплопроводности. Достоинство этого детектора — хорошая чувствительность, приблизительно на один порядок превышающая чувствительность детекторов по теплопроводности. Его недостатком является весьма ограниченный срок службы платиновой проволоки.

Другим методом, также основанным на окислении веществ, выходящих из хроматографической колонки, является *сжигание в кварцевой трубке* [83, 96, 183, 246]. Оно проводится над окисью меди при температуре около 700°. Затем образовавшуюся воду поглощают и определяют двуокись углерода [183] или же поглощают CO_2, а воду конвертируют на железных стружках в водород, который затем и определяют [96]. Чувствительность этого метода детектирования возрастает с увеличением количества углерода и водорода в молекуле определяемого вещества и всегда приблизительно на порядок выше, чем при определении органического вещества непосредственно при помощи катарометра. Преимущество этого способа состоит в том, что детектор всегда работает при нормальной температуре независимо от температуры кипения анализируемых веществ, а его недостаток — в том, что область применения метода ограничена легко сгорающими веществами, а также необходимостью часто менять катализатор и поглотитель воды или двуокиси углерода.

В последнее время большое значение приобрели *ионизационные детекторы*, отличающиеся исключительной чувствительностью и стабильностью нулевой линии. Принцип действия ионизационных детекторов основан на измерении ионизационного тока между двумя электродами, к которым приложено определенное напряжение. В пространстве между электродами

проводником является газ, выходящий из колонки. Возникающие при этом колебания ионизационного тока измеряются и регистрируются. Источником ионизации может быть пламя или радиоактивное излучение.

Пламенные ионизационные детекторы (рис. 457) были почти одновременно описаны несколькими авторами [105, 189, 226]. Конструктивно они близки к пламенным детекторам, упомянутым выше [216]. Вместо измерения температуры пламени в данном случае измеряют его электропроводность при помощи двух электродов, которые находятся непосредственно в пламени горелки. Одним электродом, как правило, служит платиновая проволока

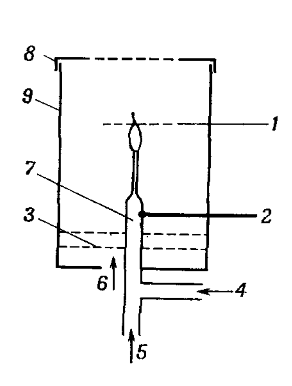


Рис. 457. Схема пламенного ионизационного детектора.

1, 2 — электроды; *3* — металлическая сетка; *4* — вход газа-носителя; *5* — вход горючего газа; *6* — вход воздуха; *7* — горелка; *8* — дырчатая крышка детектора; *9* — корпус детектора.

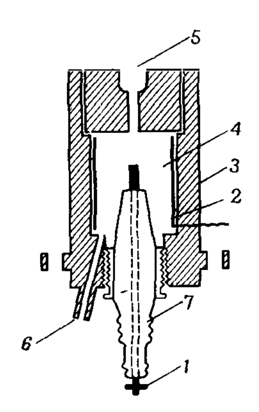


Рис. 458. Схема ионизационного детектора (детектор фирмы «Пай», Англия).

1 — электрод; *2* — электрод с радиоактивным источником; *3* — металлический блок детектора; *4* — ионизационная камера; *5* — вход в детектор; *6* — выход из детектора; *7* — фарфоровый изолятор.

или сетка, а другим — сама трубка горелки. К электродам прилагают напряжение 200—300 *в*. Сгорающие вещества вызывают повышение электропроводности пламени, а следовательно, и ионизационного тока, который измеряется и регистрируется. Сигналы детектора зависят от величины приложенного напряжения, от расхода газа-носителя и горючего газа и от формы электродов. Зависимость сигнала детектора от концентрации линейна, а для большинства органических веществ сигнал пропорционален числу атомов углерода. Максимальная чувствительность, достижимая при помощи пламенного ионизационного детектора, составляет 10^{-13} *г* в 1 *мл* газа-носителя. Детектор не чувствителен к колебаниям температуры.

Другим распространенным типом ионизационного детектора является β-*ионизационный детектор* [32, 94]. В этом случае газом-носителем, как правило, служит аргон [174], а детектором — цилиндрическая металлическая камера, на внутренних стенках которой размещен источник излучения. Одним электродом служит сама камера, а второй электрод помещают внутри камеры (рис. 458). Аргон, проходящий через камеру детектора, под действием излучения переходит в метастабильное состояние, и образовавшиеся метастабильные атомы ионизируют органические вещества. Ток, возникающий в ионизационной камере при приложении к ней определенного напряжения (750—2000 *в* в зависимости от заданной чувствительности), усиливается и регистрируется. Сигнал детектора пропорционален кон-

центрации определяемого вещества в широком диапазоне и зависит от числа атомов углерода в его молекуле. Достоинства β-ионизационного детектора заключаются в простоте конструкции и малой чувствительности к колебаниям температуры, давления и расхода газа-носителя. Чувствительность детектирования очень высока: сигнал возникает уже при концентрации $2 \cdot 10^{-12}$ молей органического вещества в 1 моле газа-носителя, или 10^{-9} *г* вещества в 1 *мл* газа-носителя.

Были применены и некоторые другие системы *ионизации* как в *камере* [215], так и *в разрядной трубке* [106].

В заключение следует упомянуть о *биологических детекторах* [25], которые употребляют для обнаружения некоторых биологически активных веществ. Их чувствительность достигает 10^{-16} *г/мл*, однако они естественно могут применяться лишь в некоторых специальных случаях.

3.7. Регистрация

Изменение состава газа, выходящего из хроматографической колонки, можно регистрировать при помощи детектора, как правило, в виде напряжения (2—10 *мв*), зависящего от конструкции применяемого детектора. Для регистрации можно использовать чувствительный гальванометр. В наиболее простом случае производят визуальный отсчет; можно также использовать фотографическую регистрацию. Упомянутый способ имеет ряд неудобств, поэтому такой способ регистрации не нашел практического применения. Чаще всего в газовой хроматографии применяют регистрацию при помощи компенсационных милливольтметров, чувствительность которых составляет 1—2 *мв*. Регистрационное устройство должно иметь стабильную нулевую линию, быстро реагировать на приложенное напряжение, потреблять небольшую мощность и надежно работать при входном напряжении порядка 1 *мв*.

3.8. Отбор проб

Если необходимо выделить разделенные компоненты смеси для дальнейшего исследования их другими методами (например, для элементарного анализа, инфракрасной или ультрафиолетовой спектроскопии, масс-спектрометрии и т. п.), то нужно иметь устройство для отбора проб. Ловушку для отбора проб помещают за хроматографическим детектором. Индивидуальные компоненты отделяют от газа-носителя вымораживанием или абсорбцией их охлажденным растворителем. Выход и чистота выделенных продуктов в значительной степени зависят от конструкции вымораживающего устройства. При конденсации паров многих веществ в условиях резкого охлаждения образуется туман. Последний можно уловить при помощи простого фильтра из стеклянной ваты, который помещают в охлаждаемую часть ловушки, или электрофильтра. Подводящие трубки должны быть термостатированы, чтобы предотвратить преждевременную конденсацию фракций, еще не достигших ловушки.

Ловушки для конденсации изготовляют из стекла, причем, как правило, несколько ловушек соединяют последовательно. При помощи системы кранов или вентилей газ пропускают через часть ловушек или отводят его непосредственно в вакуумную систему. Детальное описание ловушек приведено в работах [39, 70, 176, 235]. На рис. 459 изображены некоторые типы ловушек.

Охлаждающую жидкость выбирают в зависимости от летучести разделяемых веществ; для низкокипящих веществ употребляют жидкий азот

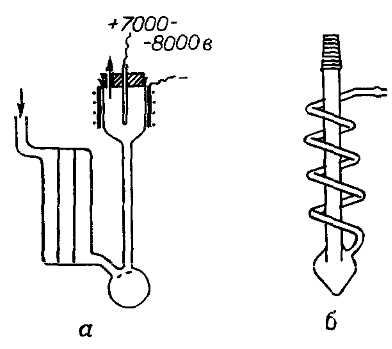


Рис. 459. Некоторые типы ловушек для вымораживания веществ из газа-носителя (*а* — [143а], *б* — [176]).

или смесь твердой углекислоты с ацетоном или метанолом, а для высококипящих веществ — смесь снега с солью.

3.9. Вакуумная система

В некоторых хроматографах поток газа-носителя отсасывают непосредственно из детектора или ловушки вакуумным насосом. При этом можно работать с пониженным или повышенным давлением у входа в колонку. Использование вакуума удобно при хроматографировании термически нестойких веществ, так как пониженное давление в колонке позволяет работать при более низких температурах. При препаративном разделении высококипящих веществ применением вакуума можно предотвратить конденсацию фракций в промежутке между колонкой и ловушкой. Условием успешного применения вакуума является очень малое сопротивление хроматографической колонки току газа-носителя и полная герметичность всей аппаратуры. Источником вакуума может служить водоструйный или масляный насос. Для поддержания постоянного вакуума при входе в колонку служит маностат или игольчатый вентиль. Давление у входа в колонку и у выхода из колонки обычно измеряют ртутными манометрами, которые включают перед колонкой и за детектором или ловушкой. Соединение входа в колонку с выходом из колонки посредством U-образного ртутного манометра позволяет непосредственно отсчитывать перепад давления в колонке. Расход газа-носителя контролируют расходомерами, которые при работе под вакуумом обычно помещают перед входом в колонку. Следует отметить, что применение вакуума, не улучшая существенно условий хроматографического разделения, значительно усложняет конструкцию прибора.

4. ОБРАБОТКА ЗАПИСИ

4.1. Качественный анализ

Качественный анализ хроматографируемых смесей можно производить несколькими способами. Прежде всего можно сравнивать положение элюционного пика неизвестного вещества с положением пика, который полу-

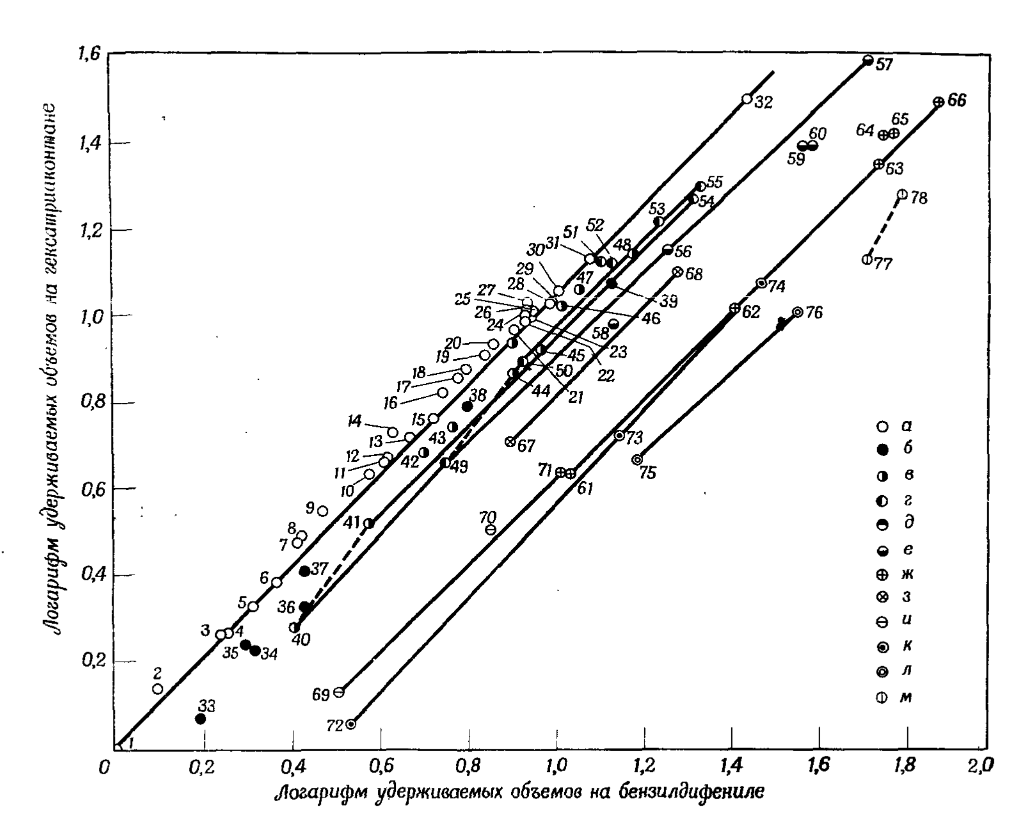


Рис. 460. Зависимость логарифмов удерживаемых объемов на одной неподвижной фазе от логарифмов удерживаемых объемов на другой неподвижной фазе.

а — парафины; *б* — алкены; *в* — циклопентаны; *г* — циклогексаны; *д* — высшие циклопарафины; *е* — бициклические парафины; *ж* — ароматические углеводороды; *з* — циклические моноолефины; *и* — циклические диолефины; *к* — сульфиды; *л* — тиофены; *м* — циклические сульфиды. *1* — *н*-пентан; *2* — 2,2-диметилбутан; *3* — 2,3-диметилбутан; *4* — 2-метилпентан; *5* — 3-метилпентан; *6* — *н*-гексан; *7* — 2,2-диметилпентан; *8* — 2,4-диметилпентан; *9* — 2,2,3-триметилбутан; *10* — 2-метилгексан; *11* — 2,3-диметилпентан; *12* — 3-метилгексан; *13* — 3-этилпентан; *14* — 2,2,4-триметилпентан; *15* — *н*-гептан; *16* — 2,2-диметилгексан; *17* — 2,5-диметилгексан; *18* — 2,4-диметилгексан; *19* — 2,2,3-триметилпентан; *20* — 3,3-диметилгексан; *21* — 2,3,4-триметилпентан; *22* — 2,3-диметилгексан; *23* — 2-метил-3-этилпентан; *24* — 2-метилгептан; *25* — 4-метилгептан; *26* — 2,3,3-триметилпентан; *27* — 3-метилгептан; *28* — 3-этилгептан; *29* — 3,4-диметилгексан; *30* — 3-метил-3-этилпентан; *31* — *н*-октан; *32* — *н*-нонан; *33* — 2-метилбутен-2; *34* — *цис*-4-метилпентен-2; *35* — *транс*-4-метилпентен-2; *36* — гексен-1; *37* — 4,4-диметилпентен-1; *38* — 2,4,4-триметилпентен-1; *39* — октен-1; *40* — циклопентан; *41* — метилциклопентан; *42* — 1,1-диметилциклопентан; *43* — *транс*-1,2-диметилциклопентан; *44* — *цис*-1,2-диметилциклопентан; *45* — этилциклопентан; *46* — 1,1,3-триметилциклопентан; *47* — 1(*цис*), 2 (*цис*), 4-триметилциклопентан; *48* — 1-метил-1-этилциклопентан; *49* — циклогексан; *50* — метилциклогексан; *51* — *цис*-1,3-диметилциклогексан; *52* — 1,1-диметилциклогексан; *53* — изопропилциклопентан; *54* — *н*-пропилциклопентан; *55* — этилциклогексан; *56* — циклогептан; *57* — циклооктан; *58* — норборнилен; *59* — *транс*-бицикло-[3,3,0]-октан; *60* — *цис*-бицикло-[3,3,0]-октан; *61* — бензол; *62* — толуол; *63* — этилбензол; *64* — *п*-ксилол; *65* — *м*-ксилол; *66* — *о*-ксилол; *67* — циклогексен; *68* — циклогептен; *69* — циклопентадиен; *70* — метилциклопентадиен; *71* — циклогексадиен; *72* — 2-тиопропан; *73* — 3-тиопентан; *74* — 3-тиогексан; *75* — тиофен; *76* — 3-метилтиофен; *77* — тиоциклопентан; *78* — 2-метилтиоциклопентан.

чается в результате введения известного вещества в ту же колонку в тех же условиях. Для идентификации веществ используют также «удерживаемые объемы» или «время удерживания», измеряемые при постоянном расходе газа-носителя. Можно выделить неизвестную фракцию и использовать для ее идентификации спектральные методы, физические константы или химические реакции. Другой способ идентификации основан на том факте [65, 124], что для неполярных веществ одного гомологического ряда при хроматографии на неполярной фазе логарифмы удерживаемых объемов линейно зависят от числа атомов углерода в молекуле. Такая же зависимость существует и для логарифмов удерживаемых объемов членов гомологического ряда, хроматографируемых на одной неподвижной фазе, от логарифмов удерживаемых объемов членов того же ряда, хроматографируемых на другой неподвижной фазе [127]. Эта зависимость выражается графически в виде прямых (рис. 460), имеющих разные угловые коэффициенты [65, 124]. Этим методом может быть найден молекулярный вес неизвестного вещества, а иногда и определена его структура.

4.2. Количественный анализ

Способы количественного газо-хроматографического анализа подробно описаны в ряде монографий [6,7, 11]. Для количественной обработки хроматограмм необходимо, чтобы детектор и самописец давали воспроизводимые сигналы, а скорость перемещения бумаги в самописце была абсолютно

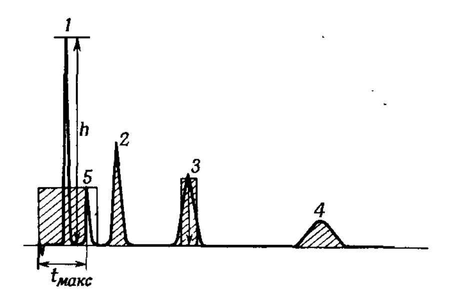


Рис. 461. Графическое изображение различных способов количественной обработки элюционных кривых [163].

1 — измерение высоты пика; *2* — построение треугольника; *3* — построение прямоугольника; *4* — измерение планиметром; *5* — расчет площади пика по произведению высоты пика (h) на время удерживания (t).

постоянной. Необходимо также поддерживать постоянными рабочие параметры (температуру нити катарометра, скорость потока газа и стабильность давления в каналах катарометра). По высоте или площади симметричных пиков при работе с дифференциальными детекторами можно вычислить количество вещества. Отдельные способы расчета площадей пиков изображены на рис. 461.

Определение площадей производят планиметрированием, взвешиванием бумаги с вырезанной площадью пика, вычислением площади как произведения высоты пика на ширину, измеренную на уровне половины высоты, построением треугольника со сторонами, являющимися касательными к кривой пика, или в виде произведения высоты пика на время удерживания, отсчитываемое от начала анализа. Площади кривых

можно также измерять при помощи механического или электрического интегратора [38, 102, 195]. Критическая оценка перечисленных методов приведена в ряде специальных работ (например, [163]).

Выбор способа расчета элюционных кривых определяется как характером пиков, так и техническими возможностями. При планиметрировании характер и форма пиков не имеют значения; применение этого метода, однако, ограничено невысокой чувствительностью планиметра и субъективной ошибкой измерения, особенно при измерении небольших площадей. В случае больших площадей точность измерения зависит от конструкции планиметра. Кроме того, метод планиметрирования относительно трудоемок и длителен. При взвешивании вырезанных площадей характер и форма кривых также не существенны, однако необходимо, чтобы применяемая бумага была достаточно однородной. Пик всегда вырезают по внешней стороне кривой. Метод расчета площади пиков удобен и быстр. Он, однако, сильно зависит от характера кривой, а при измерении несимметричных пиков ошибки очень велики. Вычисление площадей пиков с небольшой высотой и значительным временем удерживания бывает неточным, так как трудно точно определить ширину пика на уровне половины его высоты из-за того, что регистрирующие устройства работают обычно не плавно, а небольшими импульсами. Расчет пиков методом построения треугольника представляет собой очень простой способ, удобный тем, что высота пиков хорошо распределяется независимо от их формы и величины. Метод невыгоден в случае узких и высоких пиков. Метод расчета произведения высоты на расстояние его максимума от места начала отсчета пригоден для случая слегка несимметричных кривых.

Количественный расчет хроматограмм можно производить непосредственно по результатам анализа, а также при помощи калибровки или методом внутренней стандартизации.

При непосредственном расчете необходимо, чтобы детектор давал линейный воспроизводимый сигнал и чтобы величина сигнала была бы одинаковой для одинаковых концентраций различных веществ. Это условие приблизительно соблюдается, если при разделении химически подобных веществ в качестве детектора употребляют катарометр, а в качестве газа-носителя — водород или гелий.

Если используют метод калибровки по высотам пиков, то необходимо, чтобы температура колонки, дозатора и детектора, расход газа-носителя, перепад давления в колонке и накал нити детектора были строго постоянными. Для каждого вещества строят калибровочный график, причем по осям откладывают высоту хроматографических пиков и соответствующие количества вещества. Калибровочный график должен иметь вид прямой.

Метод калибровки по площадям пиков требует поддержания постоянными температуры и накала детектора, а также расхода газа-носителя. Остальные рабочие параметры могут несколько колебаться. Калибровочные графики строят на основе значений площадей отдельных пиков, откладываемых по одной оси, в то время как по другой откладывают соответствующие весовые количества компонентов.

Для получения количественных данных часто применяют метод внутренней стандартизации. Внутренним стандартом служит вещество, которое прибавляют в точно известном количестве к анализируемой смеси. Необходимо, чтобы это вещество не содержалось в смеси и чтобы его пик не совпадал с пиками компонентов анализируемой смеси. Значение удерживаемого объема внутреннего стандарта должно быть близким к значениям удерживаемых объемов определяемых компонентов или иметь среднее значение

между значениями удерживаемых объемов компонентов смеси. Из отношения площадей пиков определяемого вещества и внутреннего стандарта рассчитывают количество определяемого вещества. При употреблении катарометров стандартное вещество обязательно должно иметь такую же теплопроводность, как и компоненты анализируемой смеси.

5. ТИПЫ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В небольшой главе нельзя детально описать все разновидности газовой хроматографии, отличающиеся по основному принципу работы (адсорбционная или распределительная хроматография), по характеру анализируемых образцов, по целям работы (аналитическая или препаративная хроматография), а также по конструктивным особенностям аппаратуры. Поэтому в настоящей главе даны лишь основные принципы работы при хроматографии в системах газ — адсорбент и газ — жидкость.

5.1. Адсорбционная газовая хроматография

Применение адсорбционной газовой хроматографии ограничено нелинейным характером изотерм адсорбции и образованием несимметричных элюционных зон («хвостование»). Эта типичная картина (рис. 462) выражена

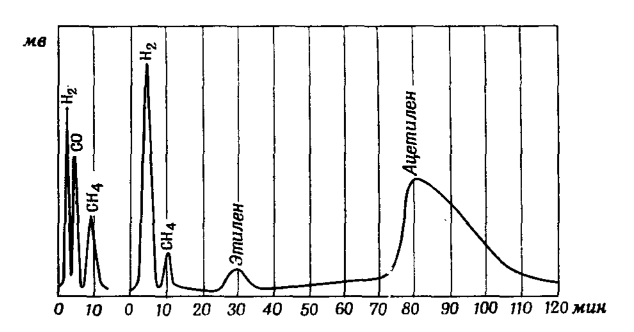


Рис. 462. Разделение смеси углеводородов [13] («хвостование»).

тем отчетливее, чем сильнее адсорбировано вещество и чем длиннее колонка. Поэтому при элюционной адсорбционной хроматографии выгодны очень короткие колонки, а сам метод пригоден главным образом для веществ с небольшими удерживаемыми объемами. Адсорбционная газовая хроматография была с успехом использована для анализа инертных и постоянных газов (см. ниже), низших газообразных углеводородов и т. п. Точность анализа в данном случае не удается повысить увеличением количества анализируемого образца, так как при этом отдельные хроматографические зоны взаимно перекрываются. Поэтому при помощи элюционной адсорбционной хроматографии нельзя обнаружить небольшие количества примесей, если только их удерживаемые объемы не различаются очень сильно.

Большей точности анализа можно добиться при использовании метода вытеснительной хроматографии [43]. Принцип метода заключается в следующем: после создания определенной концентрации адсорбированных веществ в колонку подают газ-носитель, насыщенный парами летучей жид-

кости, которая адсорбируется на данном адсорбенте сильнее, чем любой из компонентов анализируемой смеси. Для насыщения газа-носителя можно использовать сатураторы [47], в которых газ при постоянной температуре пропускается через слой вытеснителя. Результаты анализа записывают в виде ступенчатой кривой, каждая ступень которой соответствует одному компоненту смеси. Увеличение размеров анализируемого образца не приводит к перекрыванию зон и таким образом при работе по вытеснительному методу может быть достигнута большая точность. Этим методом при использовании достаточно длинной колонки могут быть обнаружены следы посторонних веществ. Хроматограмма, полученная при помощи вытеснительного

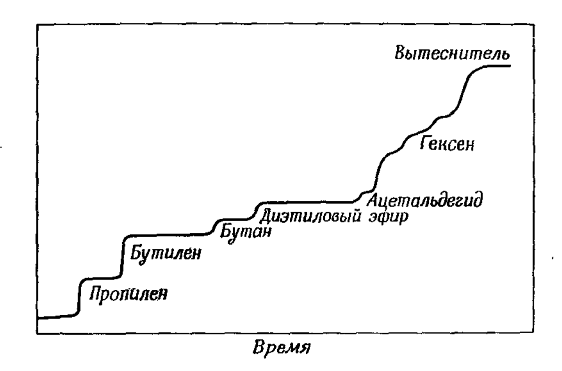


Рис. 463. Хроматограмма, полученная при работе по способу вытеснения [13].

метода, изображена на рис. 463. Систематический обзор работ по хроматографическому разделению и анализу газов вытеснительным методом приведен в обзоре Янака [133]. Ниже приведены некоторые примеры применения хроматографии в системе газ — адсорбент.

Для разделения постоянных газов (водород, азот, кислород, двуокись углерода и метан) были использованы активированный уголь [97, 130], силикагель [240] и окись алюминия [98]. На активированном угле легко можно отделить водород и метан от остальных компонентов. Азот от кислорода, однако, не отделяется, а смесь азота и кислорода от двуокиси углерода отделяется лишь с трудом. Хорошие результаты были получены при применении молекулярных сит [137].

Инертные газы можно разделить на активированном угле [90]. Возможность использования полярных адсорбентов ограничена из-за химической неактивности инертных газов и симметричной формы их молекул. При нормальной температуре на активированном угле удается полностью разделить неон, аргон, криптон и ксенон. Гелий удается отделить при низкой температуре. Оптимальное разделение всех инертных газов при нормальной температуре достигается на молекулярном сите с размером пор 5 Å.

Газообразные насыщенные углеводороды [133] разделяют на активированном угле и на силикагеле. Активированный уголь удобен для разделения смесей с низким содержанием C_3 — C_5-углеводородов и с высоким содержанием постоянных газов. Силикагель выгоден для разделения смесей, содержащих относительно большие количества высших углеводородов.

Газообразные ненасыщенные углеводороды [133] (гомологичные олефины и ацетилены) могут быть разделены как на активированном угле, так и на

силикагеле. Ненасыщенные углеводороды сильнее удерживаются полярными адсорбентами, чем соответствующие насыщенные углеводороды. Для отделения парафинов от олефинов необходимо, однако, применять большие колонки. Это вызвано значительным расширением элюционных зон в случае газов с большой энергией адсорбции (ацетилен, пропан, высшие углеводороды). Поэтому при разделении углеводородов удобно работать при повышенной температуре. Неприятным свойством ацетилена является его частичная растворимость в концентрированных растворах едкого кали, что не позволяет использовать объемные методы детектирования.

Газообразные циклопарафины [133] (циклопропаны и циклобутаны) также удается разделить методом адсорбционной хроматографии. Смесь циклопропана и метилциклопропана разделяется еще относительно хорошо. Однако смесь метилциклопропана и циклобутана разделить уже значительно труднее. Часто циклопарафины на хроматограммах перекрываются с нормальными парафинами или олефинами.

Галогенопроизводные углеводородов [133]. Введение атомов галогенов в углеводороды сопровождается некоторой поляризацией. Поэтому для разделения галогенопроизводных углеводородов пригодны полярные адсорбенты. При выборе колонок и метода детектирования нужно иметь в виду, что бромпроизводные углеводородов постепенно гидролизуются в присутствии едких щелочей.

Окислы азота [99, 132] (за исключением закиси азота) разделяют хроматографией на силикагеле, однако двуокись азота не удается отделить от кислорода и азота. Наоборот, закись азота можно отделить от этих газов как на активированном угле, так и на силикагеле. Закись азота понемногу растворяется в растворах едкого кали, тогда как окись азота совсем не растворяется в них. Хроматографический анализ окислов азота может служить быстрым методом контроля чистоты «веселящего газа» и других газообразных смесей, содержащих закись азота.

Сернистые соединения [133]. Наиболее подходящим адсорбентом для хроматографирования смесей сернистых соединений служит активированная двуокись кремния, на которой удается разделить H_2S, CH_3SH, C_2H_5SH, COS, CS_2. Из-за кислого характера сернистых соединений в данном случае нельзя использовать объемную индикацию с поглощением газа-носителя раствором едкого кали.

Галогены можно делить на основе их различной летучести, лучше всего на силикагеле. Хлор легко элюируется при нормальной температуре, для элюирования брома необходимо нагревание (40—80° С). Иод элюируется при температурах выше 100°.

Для решения некоторых проблем анализа газовых смесей была использована комбинация двух колонок [56, 178], из которых одна работала по принципу газо-жидкостной, а другая — по принципу адсорбционной газовой хроматографии. Этим способом удалось разделить смесь веществ, кипящих в широком интервале температур [56].

5.2. Распределительная газовая хроматография

Достоинства распределительной газовой хроматографии, получившей в последние годы наиболее широкое применение, заключаются в быстроте проведения анализа, высокой разделительной способности, возможности проводить многократное разделение на одной и той же колонке, возможности работы в микромасштабе и т. д. Преимуществом этого метода является также возможность широкого выбора неподвижных фаз. Неподвижная

фаза подбирается в зависимости от цели, которая преследуется при анализе смеси. Разделительные свойства неподвижной фазы зависят от характера сил, которые действуют между молекулами неподвижной фазы и молекулами хроматографируемых веществ. Эти силы можно подразделить следующим образом [6, 7, 118].

1. Неполярные или дисперсные силы (силы Лондона, Ван-дер-Ваальса), т. е. силы, действующие между двумя неполярными веществами. При наличии неполярных сил разделение веществ происходит в зависимости от упругости паров, т. е. от температур кипения отдельных компонентов смеси.

2. Полярные силы, вызванные:

а) постоянными диполями (силы Кеесома) (разделение веществ зависит от полярности их молекул);

б) индуцированными диполями (силы Дебая) (разделение веществ зависит от степени поляризуемости их молекул, от степени деформации электронных облаков двойных связей, ароматических или гетероциклических ядер и т. д.);

в) образованием химически нестойких и комплексных соединений. В этом случае разделение веществ происходит благодаря образованию связей между различными функциональными группами (—OH, —SH, —NH_2. —NH —,CO— и т. п.) молекул хроматографируемого вещества и функциональными группами неподвижной фазы.

Обычно на хроматографируемое вещество одновременно действует два или три типа упомянутых сил. Лишь в случае хроматографирования неполярных веществ на неполярных неподвижных фазах резко преобладает взаимодействие, обусловленное дисперсными силами, и действием остальных факторов можно пренебрегать. При решении новых аналитических проблем, как правило, приходится подбирать опытным путем наиболее эффективные неподвижные фазы, однако можно сформулировать некоторые общие правила, которые могут служить для предварительной ориентации.

При хроматографировании на неполярной неподвижной фазе неполярные вещества элюируются, как правило, в порядке своих температур кипения. На одной и той же неподвижной фазе полярные вщества имеют меньшие удерживаемые объемы, чем неполярные компоненты с приблизительно такой же температурой кипения. Преимущество полярных неподвижных фаз состоит в том, что при их использовании можно добиться разделения двух компонентов с близкими температурами кипения, но с различными химическими свойствами. Для получения первичной информации о составе неизвестной смеси проводят анализ на двух неподвижных фазах — полярной и неполярной. В отдельных случаях удается подобрать неподвижную фазу со специфическими свойствами, например способную образовать водородные связи [7, 136] или комплексные соединения [31, 88] и т. п.

В табл. 50 приведен обзор некоторых неподвижных фаз и указаны возможности их применения.

При использовании одной колонки, равномерно нагреваемой до температуры, приблизительно средней между температурами кипения наиболее высококипящего и наиболее низкокипящего компонентов, анализ смеси веществ, кипящих в широком интервале температур, связан с определенными затруднениями. При хроматографировании такой смеси легколетучие вещества выходят из колонки в виде очень узких, близко расположенных и часто неполностью разделенных зон, а малолетучие компоненты элюируются через очень большой промежуток времени в виде широких зон с невыраженными максимумами. Для устранения этих недостатков были предложены некоторые специальные устройства.

Таблица 50

Примеры применения газовой хроматографии

Разделяемая смесь	Неподвижная фаза	Литература
Альдегиды	Силиконовые жидкости и смазки	119
Спирты	Минеральные масла	110
	Пентахлордифенил	200
	Силиконовые жидкости и смазки	200, 51, 210, 223, 245
	Тритолилфосфат	200, 210
Циклические спирты	Эритрит	160
	Глицерин	160
Жирные кислоты и их эфиры [a]	Апиезон	30, 65
	Бензилдифенил	65
	Диоктилфталат	65, 126
	Минеральные масла	65
	Пентахлордифенил	200
	Полиэтилен	146
	Силиконовые жидкости и смазки	30, 51, 67, 146, 200
	Тритолилфосфат	200
Фенолы	Апиезон	120
	Эритрит	136
	Маннит	136
	Три-(2,4-ксиленил)фосфат	34
Эфиры фталевых кислот	Эритрит	159
	Апиезон К	167
Прочие кислородсодержащие соединения	Ди-β-цианэтиловый эфир	223
	Глицерин	109
	Диглицерин	150
	Динонилфталат	243
	Минеральные масла	223
	Пентахлордифенил	200
	Полиэтиленгликоль	191, 237
	Полипропиленгликоль	223
	Силиконовые жидкости и смазки	200
Фторированные соединения	Динонилфталат	77, 78
	Диоктилфталат	198
	Фторированные сложные эфиры	78
	Силиконовые масла	78
Сернистые соединения	Полиэтиленгликоль	41
	Октилфениловый эфир полиэтиленгликоля	41
	Силиконовые масла	44
Производные пиридина	Глицерин	36, 193
	Парафин	36
	Полиэтиленгликоль	36
	Силиконовые масла	36

[a] В настоящее время для разделения эфиров жирных кислот чаще всего применяют стационарные фазы (полиэтиленгликольсукцинат, полиэтиленгликольадипат и т. д.).— *Прим. ред.*

Разделяемая смесь	Неподвижная фаза	Литература
Производные пиридина	Триэтаноламин	36
	Триксилилфосфат	36
	Реоплекс 400	135
Кремниевые соединения	Нитробензол	86
	Силиконовые масла	83, 141
	Диэтилфталат + силиконовое масло	87
Гидриды бора	Диоктилсебацинат	143
	Парафин	143
	Тритолилфосфат	143
Амины	Бензилдифенил	121
	Диэтаноламин	124
	Полиэтиленгликоль	121
	Триэтаноламин	109
	Минеральные масла	121
	Силиконовые эластомеры	84
Галогенпроизводные	Дибутилфталат	95, 203, 205
	Динонилфталат	107, 203, 205
	Глицерин	203
	Минеральные масла	52
	Силиконовые масла	107, 203, 205
	Тритолилфосфат	107, 128
	Вода	203
Углеводороды	Ацетонилацетон	31
	Алкиларилсульфонат	63
	Апиезон	29, 142, 214
	Бензилдифенил	65
	Дибутилфталат	128
	Диоктилфталат	158, 171, 208, 216
	Динонилфталат	39, 92, 109, 190
	Дидецилфталат	85
	Диметилформамид	56, 150, 214
	Диметилсульфолан	46, 85
	Этилбензоат	56
	н-Гексадекан	125, 225
	Пентахлордифенил	200
	Полиэтиленгликоль	35
	Крезиловый эфир полиэтиленгликоля	21
	Полипропиленгликоль	35
	Тритолилфосфат	92, 200, 210
	Триксилилфосфат	35
Высококипящие углеводороды	Ди-2-этилгексилсебацинат	69
	Силиконовые масла	37
	Апиезон	37
Ароматические углеводороды	Динонилфталат	35, 92, 109, 190

Продолжение табл. 50

Разделяемая смесь	Неподвижная фаза	Литература
Ароматические углеводороды	Пикрат флуорена	150, 237
	Полипропиленгликоль	35
	Карбовакс 400	73
Ксилолы	Бензилдифенил	245
	Ди-*н*-пропиловый эфир тетрахлорфталевой кислоты	51
Стереоизомерные олефины	Насыщенный раствор азотнокислого серебра в этиленгликоле	88

Одним из решений этой проблемы является так называемая многоступенчатая хроматография, при которой работают с двумя и более колонками, соединенными последовательно [219]. Отдельные колонки могут отличаться друг от друга как по температуре, так и по виду наполнителя. При высокой температуре на первой колонке хорошо делятся наиболее высококипящие компоненты смеси, и результаты разделений регистрируются. Неразделенные или частично разделенные низкокипящие компоненты направляются в следующую колонку, находящуюся при более низкой температуре; при наличии еще более летучих неразделенных компонентов они могут быть разделены на еще более холодной третьей колонке и т. д. На этом принципе основан, например, трехступенчатый хроматограф фирмы «Перкин — Эльмер». Другая модификация такого прибора выпущена фирмой «Консолидейтед» (модель 26-202). В ней используется короткая первичная колонка, которая служит для задержания наименее летучих компонентов смеси. Если в задачи исследования не входит анализ нелетучих компонентов, то их можно током газа-носителя через отдельную линию удалить из колонки, после чего прибор готов для дальнейших анализов. Используя последовательно соединенные колонки с различными наполнителями, можно достигнуть комбинированного эффекта разделения. Например, последовательным соединением колонок с полярным и неполярным наполнителями можно добиться разделения как по полярности, так и по температурам кипения. Принципы подбора наиболее выгодных комбинаций и наиболее селективных неподвижных фаз рассмотрены в работах [31, 152, 204, 224]. Другая возможность состоит в употреблении смешанных неподвижных фаз (см., например, [187]).

Наиболее современным решением проблемы разделения смесей, кипящих в широком интервале температур, является программированное повышение температуры колонки в ходе анализа (см., например, [194]). В случае разделения членов гомологических рядов программированным нагреванием удается добиться того, чтобы зоны отдельных компонентов имели приблизительно одинаковую форму и элюировались из колонки через правильные интервалы.

Оба упомянутых выше способа были предметом сравнительного исследования [108], где были подробно обсуждены их преимущества и недостатки. Из этого обсуждения следует, что программированное повышение температуры вследствие своих бесспорных преимуществ в ближайшее время найдет широкое применение в хроматографической практике.

6. НЕКОТОРЫЕ СПЕЦИАЛЬНЫЕ ВИДЫ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

6.1. Препаративная газовая хроматография

Препаративная газовая хроматография — один из наиболее эффективных методов получения чистых химических веществ.

В простейшем случае в качестве газа-носителя употребляют двуокись углерода, которая поглощается раствором щелочи, а выделенное чистое вещество собирается над поверхностью поглотителя. Приемники меняют вручную или автоматически в зависимости от изменений сигнала детектора. Показателем эффективности препаративной хроматографии является не только степень разделения, но и количество чистого вещества, полученного за определенный период времени. Количество разделенных веществ, получаемых в единицу времени, можно увеличить, применяя хроматографические колонки большего размера или путем последовательного введения ряда небольших одинаковых по величине образцов и повторения всего процесса разделения через определенные промежутки времени.

Первый способ использовали, например, Эванс и Татлов [77, 79] при препаративном разделении фторированных углеводородов. Они работали с колонкой диаметром 75 *мм* и длиной 5 *м*, наполненной кварцем, который был смочен динонилфталатом. Вводимый в колонку образец смеси весил 50 *г*.

Второй способ описан в работах [20, 24]. Введение образца и отбор фракций можно автоматизировать, однако интервалы между введением проб надо выбирать так, чтобы наиболее летучие компоненты смеси не попадали в малолетучие компоненты предыдущих проб. По этому принципу группой швейцарских исследователей [113, 161] был сконструирован полностью автоматизированный прибор. Описан автоматический препаративный прибор, на котором за одну операцию можно разделить до 100 *мл* смеси. За один день при помощи такого устройства можно разделить до 5 *л*.

6.2. Циркуляционная газовая хроматография

Возможности этого метода Мартин [181] обсуждал еще в 1956 г. Другие исследователи [117, 206] описали различные устройства для циркуляционной газовой хроматографии. В этом случае газовая смесь, выходящая из хроматографической колонки, снова возвращается в нее, и эта операция продолжается до тех пор, пока не будет достигнуто заданное разделение смеси. Колонку обычно составляют из двух полукругов, круговой ток газа-носителя осуществляется при помощи насоса. Этот способ позволяет использовать короткие колонки, повышать их разделительную способность, а также работать с летучими неподвижными фазами.

6.3. Непрерывная газовая хроматография

Этот метод был описан Пихлером и Шульцем [202]. Образец постепенно вводят в ток газа-носителя, и смесь подают приблизительно в середину хроматографической колонки. «Неподвижная» фаза в этом случае не является неподвижной, а передвигается в направлении, противоположном движению образца с такой скоростью, чтобы менее летучие составные части уноси-

лись вместе с нею, а более летучие — током газа-носителя в другом направлении. Таким способом удается разделить двухкомпонентные смеси на индивидуальные вещества или получить фракции смеси, обогащенные компонентами с близкими значениями удерживаемых объемов.

7. ПРИМЕНЕНИЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Применению газовой хроматографии посвящено громадное число оригинальных работ, обзорных статей [2—5, 8—10, 12—14, 16, 18] и книг [1, 6, 7, 11, 15, 17]. Области, в которых может быть использована газовая хроматография, постоянно расширяются. В принципе этот метод можно использовать для анализа любых веществ, имеющих заметную упругость паров и не разлагающихся при повышенной температуре в контакте с адсорбентом или неподвижной фазой.

Имеется большая группа веществ, анализ которых известными ранее методами очень сложен, но которые могут быть в определенных условиях

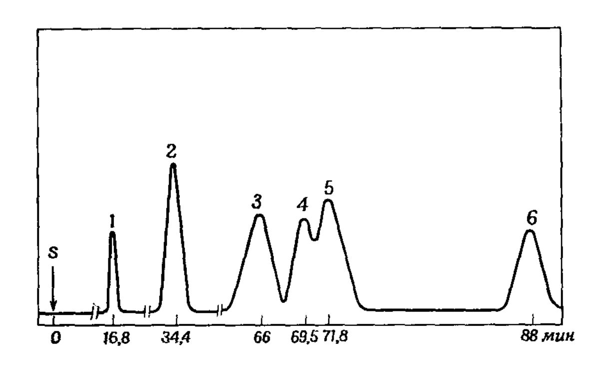


Рис. 464. Хроматографический анализ смеси ароматических углеводородов [195a].

Колонка 5000 × 5 *мм* с бензилдифенилом (15% на хромосорбе, 60—80 меш), температура 100°, газ-носитель — гелий; анализ произведен на приборе фирмы «Перкин-Эльмер», модель 188. *1* — бензол; *2* — толуол; *3* — этилбензол; *4* — *п*-ксилол; *5* — *м*-ксилол, *6* — *о*-ксилол.

легко разделены при помощи газовой хроматографии. В качестве примеров можно привести разделение смесей алкалоидов [173], стероидов [116], аминокислот [244], пептидов [236], сахаров [153], высококипящих ароматических углеводородов [104] и т. п. Высокомолекулярные вещества могут быть исследованы при помощи газовой хроматографии как непосредственно [22, 58], так и после пиролиза с последующим хроматографическим анализом образовавшихся при этом продуктов. Анализ продуктов пиролиза методом газовой хроматографии может быть использован также для доказательства строения органических веществ [80] и для исследования относительно сложных смесей [134].

По своей разделительной способности газовая хроматография — наиболее эффективный из всех известных методов хроматографического анализа. С появлением капиллярных колонок разделительная способность газовой

хроматографии повысилась еще на целый порядок. По скорости анализа газовая хроматография также во много раз превосходит все остальные хроматографические методы. Время, необходимое для проведения анализа, исчисляется обычно десятками минут; описаны специальные способы экспрессной газовой хроматографии [175, 179, 218], при которых время проведения анализа сокращается до нескольких десятков секунд.

Область применения хроматографии в системе газ — адсорбент ограничена анализом газообразных веществ или веществ с низкими температурами кипения. При анализе высокомолекулярных веществ возникают трудности при количественной десорбции. Этот недостаток может быть частично устранен повышением температуры адсорбционной колонки [97].

Хроматография в системе газ — жидкость может быть с успехом применена для анализа газообразных смесей, однако преимущества этого

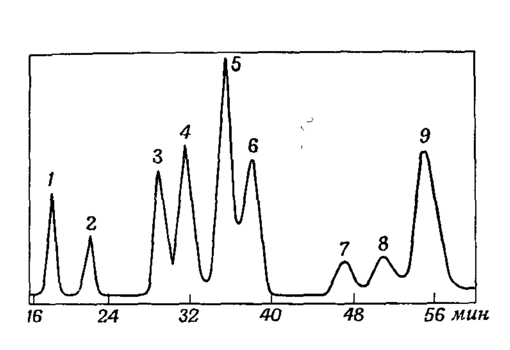


Рис. 465. Хроматографический анализ смеси фенолов [34].

Колонка 1200 × 4,5 *мм* с 2,4-ксиленилфосфатом (5% на целите), температура 110°, газ-носитель — аргон; анализ произведен на аргоновом хроматографе фирмы «Пай». *1* — фенол; *2* — *о*-крезол; *3* — *п*-крезол; *4* — *м*-крезол; *5* — 2,4-диметилфенол; *6* — 2,5-диметилфенол; *7* — 2,6-диметилфенол; *8* — *п*-этилфенол; *9* — 3,5-диметилфенол и *м*-этилфенол.

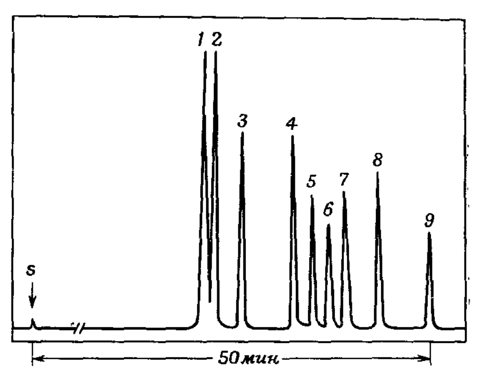


Рис. 466. Хроматографический анализ углеводородов C_7 на капиллярной колонке [62].

Колонка длиной 76 *м* и диаметром 0,25 *мм*, стационарная фаза — сквалан, температура 72°, газ-носитель — азот, расход газа 0,6 *мл/мин*, вес образца — 2 *мкг*. *1* — 2,2-диметилпентан; *2* — 2,5-диметилпентан; *3* — 2,2,3-триметилбутан; *4* — 3,3-диметилпентан; *5* — 2-метилгексан; *6* — 2,3-диметилпентан; *7* — 3-метилгексан; *8* — 3-этилпентан; *9* — *н*-гептан.

метода в полной мере используются лишь при разделении жидких и твердых веществ, которые более или менее просто можно перевести в парообразное состояние.

На рис. 464 приведен пример разделения при помощи газо-жидкостной хроматографии смеси ароматических углеводородов, на рис. 465 — смеси фенолов. На рис. 466 изображена хроматограмма углеводородов C_7, разделенных на капиллярной колонке.

Препаративная газовая хроматография является одним из лучших методов для выделения веществ высокой степени чистоты. По сравнению с фракционной перегонкой преимущество газовой хроматографии заключается в том, что вещество подвергается действию высокой температуры относительно короткое время и что этим методом с успехом могут быть разделены азеотропные смеси [111].

Газовую хроматографию можно также использовать для получения термодинамических данных [7] и при изучении катализаторов.

ЛИТЕРАТУРА

*Обзорные рефераты и книги**

1. Байер Э., Хроматография газов, ИЛ, М., 1961.
2. Cremer E., Roselius L., Angew. Chem., 70, 42 (1958).
3. Фукс Н. А., Усп. хим., 25, 845 (1956).
4. Hardy C. J., Pollard F. H., J. Chromatography, 2, 1 (1959).
5. Chovin P., Ann. fals et frades, 51, 253 (1958).
6. Kaiser R., Gas Chromatographie, Akad. Verlag, Geest & Portig K.-G., Leipzig, 1960.
7. Кейлеманс А., Хроматография газов, ИЛ, М., 1959.
8. Komers R., Laboratorni přiručka chromatografických metod, ed. O. Mikeš, SNTL, Praha, 1961.
9. Lotz J. R., Willingham C. B., J. Chem. Educ., 33, 485 (1956).
10. Nogare S. D., Anal. Chem., 32, 19R (1960).
11. Phillips C. S. G., Gas Chromatography, Butterworths Sci. Publ., London, 1956.
12. Proceedings of the Symposium on Vapour Phase Chromatography (May 1956), Butterworths Sci. Publ., London, 1957.
13. Ray N. H., Nature, 180, 403 (1957).
14. Rose B. A., Analyst, 84, 574 (1959).
15. Шай Г., Теоретические основы хроматографии газов, ИЛ, М., 1963.
16. Strain H. H., Anal. Chem., 30, 620 (1958).
17. Šingliar, Plynová chromatografie v praxi, SVTL, Bratislava, 1961.
18. Туркельтауб Н. М., Жуховицкий А. А., Труды Всесоюзного научно-исследовательского института геологии, № 2, 10267 (1958).

Оригинальные работы

19. Ambrose D., Collerson R. R., J. Sci. Instrum., 32, 323 (1955).
20. Ambrose D., Collerson R. R., Nature, 177, 84 (1956).
21. Anderson J. R., Napier K. H., Aust. J. Chem., 9, 541 (1956).
22. De Angeli G., Ippoliti P., Spira N., Anal. Abstr., 6, 591 (1959).
23. Ashbury G. K., Davies H. J., Drinkwater J. W., Anal. Chem., 29, 918 (1957).
24. Аткинсон Э., Туси Г., Автоматическая газо-жидкостная установка для препаративных целей, в книге «Газовая хроматография», стр. 249, 265, ИЛ, М., 1961.
25. Bayer E., Anders F., Naturwiss., 46, 380 (1959).
26. Bayer E., Hupe K. P., Witsch H. G., Arbeitstagung der Fachgruppe Anal. Chem., München, 1960.
27. Barrer R. M., пат. США 2306610; англ. пат. 15561/43.
28. Barrer R. M., Disc. Faraday Soc., 7, 13 (1949).
29. Beaven G. H., James A. T., Johnson E. A., Vapour Phase Chromatography, ed Desty D. H. Butterworths Sci. Publ., London, 1956.
30. Beerthuis R. K., Keppler J. G., Nature, 179, 731 (1957).
31. Bradford B. W., Harwey D., Chalkley D. E., J. Inst. Petrol., 41, 80 (1955).
32. Boer H., Vapour Phase Chromatography, ed. Desty D. H., Butterworths Sci., Publ., p. 169, London, 1957.
33. Boer H., Proceedings of the 4th World Petrol. Congress, Rome, 1955.
34. Brooks V. T., Chem. & Ind., 1959, 1317.
35. Brooks V. T., Collins C. A., Chem. & Ind., 1956, 921.
36. Brooks V. T., Collins G. A., Chem. & Ind., 1956, 1021.
37. Материалы фирмы «Подбильняк» А-15-Е557.
38. Böhm Z., Chromatography, 3, 265 (1960).

* На русском языке имеются следующие книги по газовой хроматографии: Шай Г., Теоретические основы хроматографии газов, ИЛ, М., 1963; Шингляр М., Газовая хроматография в практике, изд. «Химия», М., 1964; Бергфилдс Г., Сторрс Э., Газовая хроматография в биохимии, изд. «Мир», М., 1964. Ногаре С. Д., Джувет Р. С., Газо-жидкостная хроматография, изд. «Недра», Л., 1966.— *Прим. ред.*

39. Callear A. B., Cvetanovič R. J., Canad. J. Chem., 33, 1256 (1955).
40. Carle D. W., Gas Chromatography, ed. Coates V. J. et al., p. 67, Academic Press Inc., Publ., New York, 1958.
41. Carson J. F., Wong F. F., Symposium «Advances in Gas Chromatography»., D115, New York, 1957.
42. Cleason S., Arkiv Kemi Miner. Geol., A23, 133 (1946).
43. Cleason S., Arkiv Kemi Miner. Geol., A23, № 1 (1946).
44. Coleman H. J. et al., Anal. Chem., 30, 1592 (1958).
45. Condon R. D., Anal. Chem., 31, 1717 (1959).
46. Graats van de F., Anal. Chim. Acta, 14, 136 (1956).
47. Cremer E., Müller R. Z., Elektrochem., 55, 217 (1951).
48. Cremer E., Müller R., Mikrochem. Acta, 36/37, 553 (1951).
49. Cremer E., Prior F., Z. Elektrochem., 55, 66, 217 (1951).
50. Cremer E., Roselius L., Angew. Chem., 70, 42 (1958).
51. Cropper F. R., Heywood A., Nature, 174, 1063 (1954).
52. Cuthbertson F., Musgrave W. K. R., J. Appl. Chem., 7, 99 (1957).
53. Чехосл. пат. 109949.
54. Дацкевич А. А. и сотр., пат. СССР 112089 (1958); Chem. Abstr., 53, 9 (1959).
55. Davies A. J., Johnson J. K., Vapour Phase Chromatography, ed. Desty D. H., p. 185, Butterworths Sci. Publ., London, 1957.
56. Davies R. E., Schreiber R. A., Sborník plynové chromatografie, II, VTS, str. 40, Praha, 1958.
57. Davis A. D., Howard G. A., Chem. & Ind., 1956, 25.
58. Davison W. H. T., Slaney S., Wragg A. W., Chem. & Ind., 1954, 1356.
59. Van Deemter J. J., Zuiderweg F. J., Klinkenberg A., Chem. Eng. Sci., 5, 271 (1956).
60. Desty D. H., Vapour Phase Chromatography, Butterworths Sci. Publ., p. XI, London, 1957.
61. Десиш Д., Годфрей Ф., Карборн К., Результаты применения двух носителей неподвижной фазы в книге «Газовая хроматография», стр. 188—201, ИЛ, М., 1961.
62. Desty D. H., Goldup A., Whyman B. H. F., J. Inst. Petrol., 45, 287 (1959).
63. Desty D. H., Harbourn C. L. A., Advances in Gas Chromatography.
64. Desty D. H., Haresnape J. N., Whyman B. H. F., Anal. Chem., 32, 302 (1960).
65. Desty D. H., Whyman B. H. F., Anal. Chem., 29, 320 (1957).
66. Дейкстра Г., де Гоэй Я., Применение покрытых слоем жидкости капилляров в качестве колонок в газовой хроматографии, в книге «Газовая хроматография», стр. 61—69, ИЛ, М., 1961.
67. Dijkstra G., Keppler J. G., Schols J. A., Rec. Trav. Chim. Phys-Bas., 74, 805 (1955).
68. Dimbat M., Porter P. E., Stross F. H., Anal. Chem., 28, 290 (1956).
69. Drew C. M., Mc Nesby J. R., Vapour Phase Chromatography, ed. Desty D. H., p. 213, Butterworths Sci. Publ., London, 1957.
70. Drew C. M. et al., Anal. Chem., 28, 979 (1956).
71. Dubský E. H., Chem. listy, 54, 1183 (1960).
72. Dubský E. H., Janák J., J. Chromatography, 4, 1 (1960).
73. Durret L. R., Anal. Chem., 32, 1393 (1960).
74. Eggertsen F. T., Knight H. S., Anal. Chem., 30, 15 (1958).
75. Eggertsen F. T., Knight H. S., Groennings S., Anal. Chem., 28, 304 (1956).
76. Eggertsen F. T., Knight H. S., Groennings S., J. Appl. Chem. (London), 28, 303 (1956).
77. Ewans D. E., Tatlow J. C., J. Chem. Soc., 1955, 1184.
78. Ewans D. E., Tatlow J. G., Vapour Phase Chromatography, ed Desty D. H., p. 256, Butterworths Sci. Publ., London, 1957.
79. Ewans D. E. et al., Nature, 182, 591 (1958).
80. Feigl F., Angew. Chem., 70, 166 (1958).
81. Franc J., Coll. Czech. Chem. Communs., 25, 2225 (1960).
82. Franc J., Jokl J., Chem. listy, 52, 276 (1958).
83. Franc J., Wurst M., Coll. Czech. Chem. Communs., 25, 701 (1960).
84. Franc J., Wurst M., Coll. Czech. Chem. Communs., 25, 2290 (1960).

85. Fredericks E. M., Brooks F. R., Anal. Chem., **28**, 297 (1956).
86. Friedrich K., Chem. & Ind., **1957**, 47.
87. Fritz G., Ksinsik D., Z. Anorg. Chem., **304**, 241 (1960).
88. Gil-av E., Herling J., Shabtai J., J. Chromatography, **1**, 508 (1958).
89. Glueckauf E., Trans. Faraday Soc., **51**, 34 (1955).
90. Gnauck G., Frenzel J., 1. Symposium über Gas Chromatographie, S. 39, Akad. Verlagsgesellschaft, Berlin, 1958.
91. Golay M. J. E., Gas Chromatography, ed. Coates V. J. et. al., p. 1, Acad. Pres., Ind. Publ., New York, 1958.
92. Grant D. W., Vaughan G. A., Vapour Phase Chromatography, ed. Desty D. H., p. 413, Butterworths Sci. Publ., London, 1957.
93. Грант Д., Эмиссионный детектор для газовой хроматографии, в книге «Газовая хроматография», стр. 142—154, ИЛ, М., 1961.
94. Graven W. M., Anal. Chem., **31**, 1197 (1959).
95. Green S. W., Vapour Phase Chromatography, ed. Desty D. H., p. 388, Butterworths Sci. Publ., London, 1957.
96. Green G. E., Nature, **180**, 295 (1957).
97. Greene S. A., Moberg M. L., Wilson E. M., Anal. Chem., **28**, 1396 (1956).
98. Greene S. A., Pust H., Anal. Chem., **29**, 1055 (1957).
99. Greene S. A., Pust H, Anal. Chem., **30**, 1039 (1958).
100. Griffiths J. H., James D. H., Phillips C. S. G., Analyst, **77**, 897 (1952).
101. Griffiths J. H., Phillips C. S. G., J. Chem. Soc., **1954**, 3446.
102. Hachenberg H. et al., Brennstoff-Chem., **41**, 33 (1960).
103. Hall W. K., Emmett P. H., J. Am. Chem. Soc., **79**, 2091 (1957).
104. Hanneman W. W., Spencer C. F., Johnson J. F., Anal. Chem., **32**, 1386 (1960).
105. Harley J., Nel W., Pretorius V., Nature, **181**, 177 (1957).
106. Harley J., Pretorius V., Nature, **178**, 1244 (1956).
107. Harrison G. F., Vapour Phase Chromatography, ed. Desty D. H., p. 332, Butterworths Sci. Publ., London, 1957.
108. Гаррисон Г. и сотр., Применение нескольких колонок, программируемое нагревание колонок при анализе проб галогенопроизводных углеводородов с широким интервалом точек кипения, в книге «Газовая хроматография», стр. 202—213, ИЛ, М., 1961.
109. Harvey D., Chalkley D. E., Fuel (London), **34**, 191 (1955).
110. Haskin J. F., Warren G. W., Priestley L. J., Yarborough V. A., Symposium, «Advances in Gas Chromatography», D135, New York, 1957.
111. Haskin J. F. et al., Anal. Chem., **30**, 217 (1958).
112. Hawkes J. C., Vapour Phase Chromatography, ed. Desty D. H., p. 266, Butterworths Sci. Publ., London, 1957.
113. Heilbronner Z., Kováts E., Simon W., Helv. Chim. Acta, **40**, 2410 (1957).
114. Hesse G., Eilbracht H., Ann., **546**, 251 (1941).
115. Hesse G., Tschachotin B., Naturwiss., **30**, 387 (1942).
116. Vanden Heuvel W. J. A., Sweeley C. C., Horning E. C., J. Am. Chem. Soc., **82**, 3481 (1960).
117. Гумейер И., Квантес А., ван де Крайк Ф., Автоматизация газовой хроматографии, в книге «Газовая хроматография», стр. 266—277, ИЛ, М., 1961.
118. Hřivnáč M., Kurs plynové chromatografie, Kap. D_2, Brno, 1960.
119. Hunter J. R., Dimmick K. P., Corse J. W., Chem. & Ind., **1956**, 294.
120. Irvine L., Mitchell T. J., J. Appl. Chem., **8**, 3 (1958).
121. James A. T., Anal. Chem., **28**, 1564 (1956).
122. James A. T., Vapour Phase Chromatography, ed. Desty D. H., p. 127, Butterworths Sci. Publ., London, 1957.
123. James A. T., Vapour Phase Chromatography, ed. Desty D. H., p. 127, Butterworths Sci. Publ., London, 1957.
124. James A. T., Martin A. J. P., Biochem. J., **50**, 679 (1952); Analyst, **77**, 915 (1952).
125. James A. T., Martin A. J. P., J. Appl. Chem., **6**, 105 (1956).
126. James A. T., Martin A. J. P., Biochem. J., **63**, 144 (1956).

127. James A. T., Martin A. J. P., Smith G. H., Biochem. J., **52**, 238 (1952).
128. James D. H., Phillips C. S. G., J. Chem. Soc., **1953**, 1600.
129. Janák J., Chem. listy, **47**, 464 (1953); Coll. Czech. Chem. Communs., **18**, 798 (1953).
130. Janák J., Chem. listy, **47**, 817 (1953).
131. Janák J., Chem. listy, **47**, 464, 817, 828, 837, 1184, 1398, 1476 (1953); Coll. Czech. Chem. Communs., 18, 798 (1953); **19**, 684, 700, 917 (1954); **20**, 336 (1955).
132. Janák J., Chem. listy, **48**, 397 (1954).
133. Janák J., Chem. Techn., 8, 125 (1956).
134. Janák J., Coll. Czech. Chem. Communs., **25**, 1780 (1960).
134a. Janák J., Kurs plynové chromatografie, Kap. A_1, str. 2, Brno, 1960.
135. Janák J., Hřivnáč M., J. Chromatography, **3**, 297 (1960).
136. Janák J., Komers R., Šíma J., Chem. listy, **52**, 2296 (1958); Coll. Czech. Chem. Communs., **24**, 1492 (1959).
137. Janák J., Krejčí M., Dubský E. H., Chem. listy, **52**, 1099 (1958).
138. Janák J., Rusek M., Chem. listy, **48**, 207 (1954); Coll. Czech. Chem. Communs., **20**, 343, 520 (1955).
139. Jírů, Brüll J., Chem. listy, **51**, 2189 (1957).
140. Joklík J., Bažant V., Chem. listy, **53**, 277 (1959).
141. Joklík J., Bažant V., Coll. Czech. Chem. Communs, **26**, 2079 (1961).
142. Jones W. C., Symposium «Advances in Gas Chromatography», D 117, New York, 1957.
143. Kaiser R., Gas Chromatographie, Akad. Verlagsgesellschaft, S. 38, Geest & Portig K.-G., Leipzig, 1960.
143a. Kaiser R., Gas Chromatographie, Akad. Verlagsgesellschaft, S. 138, Geest & Portig K.-G., Leipzig, 1960.
143б. Kaiser R., Gas Chromatographie, Akad. Verlagsgesellschaft, S. 74, Geest & Portig, K.-G., Leipzig, 1960.
144. Kaiser R., Holzhäuser H., Sděleni na III. pracovní konferenci anal. chemie, Praha, 1959.
145. Kaufman J. J., Todd J. E., Koski W. S., Anal. Chem., **29**, 1032 (1957).
146. Keppler J. G., Dijkstra G., Schols J. A., Vapour Phase chromatography, ed. Desty D. H., p. 222, Butterworths Sci. Publ., London, 1957.
147. Keppler J. G., Schols J. A., Dijkstra G., Rec. trav. chim. Pays-Bas, **75**, 965 (1956).
148. Keulemans A. I. M., Gas Chromatography, p. 66, Reinold Publ. Corp., New York, 1957.
149. Keulemans A. I. M., Gas Chromatography, p. 19, Reinold Publ. Corp., New York, 1957.
150. Keulemans A. I. M., Kwantes A., World Petrol Congr., Proc. 4 Congr., Rome, 1955.
151. Keulemans A. I. M., Kwantes A., Vapour Phase Chromatography, ed. Desty D. H., p. 15, Butterworths Sci. Publ., London, 1957.
152. Keulemans A. I. M., Kwantes A., Zaal P., Anal. Chim. Acta, **13**, 357 (1955).
153. Kircher H. W., Anal. Chem., **32**, 1103 (1960).
154. Kirkland J. J., Gas Chromatography, ed. Coates V. J. et al., p. 203, Academic Press Inc. Publ., New York, 1958.
155. Киселев А. В., Энергии адсорбционных сил и теплота адсорбции углеводородов на поверхности угля, М., 1957.
156. Киселев А. В. и сотр., ЖФХ, **30**, 6 (1956).
157. Klinkenberg A., Sjenitzer F., Chem. Eng. Sci., 5, 258 (1956).
158. Kokes R. J., Tobin H., Emmett P. H., J. Am. Chem. Soc., **77**, 5860 (1955).
159. Комерс Р., Бажант В., ДАН СССР, **226**, 1268 (1959).
160. Komers R., Kochloefl K., Bažant V., Chem. & Ind., **1958**, 1405.
161. Kováts E., Simon W., Heilbroner E., Helv. Chim. Acta, **41**, 275 (1958).
162. Krejčí M., Кандидатская диссертация, VŠCHT, Praha, 1960.
163. Krejčí M., Janák J., Chemie, **10**, 264 (1958).
164. Kubínová M., Chem. listy, **53**, 850 (1959).
165. Langer S. H., Zahn C., Pantazoplos G., Chem. & Ind., **35**, 1145 (1958).
166. Lapidus L., Amundson N. R., J. Phys. Chem., **56**, 984 (1952).

167. Lewis S. C., Patton H. W., Gas Chromatography, ed. Coates V. G. et al., p. 145, Academic Press Inc. Publ., New York, 1958.
168. Liberti A., Anal. Chim. Acta, 17, 247 (1957).
169. Liberti A., Conti L., Crescenzi V., Nature, 178, 1067 (1956).
170. Liberti A., Costa G., Pauluzzi E., Chim. & Ind. (Milano), 38, 674 (1956).
171. Lichtentels D. H., Flech S. A., Burow F. H., Anal. Chem., 27, 1510 (1955).
172. Littlewood A. B., Phillips C. S. G., Price D. T., J. Chem. Soc. 1955, 1480.
173. Lloyd H. A. et al., J. Am. Chem. Soc., 82, 3791 (1960).
174. Lovelock J. E., J. Chromatography, 1, 35 (1958).
175. Loyd R. J., Ayers B. O., Karasek F. W., Anal. Chem., 32, 698 (1960).
176. Lukeš V., Herout V., Coll. Czech. Chem. Communs., 25, 2770 (1960).
177. Lukeš V., Komers R., Herout V., J. Chromatography, 3, 303 (1960).
178. Madison J. J., Sborník plynové chromatografie, II, VTS, str. 40, Praha, 1958.
179. Maier H. J., Symposium on Instrum. Method of Analysis, ed. Stirling P. H., Montreal, 1960.
180. Martin J. P., Endeavour, 6, 22 (1947).
181. Martin A. J. P., Vapour Phase Chromatography, ed. Desty D. H., p. 3, Butterworths Sci. Publ., London, 1957.
182. Martin A. J. P., James A. T., Biochem. J., 63, 138 (1956).
183. Martin A. E., Smart J., Nature, 175, 422 (1955).
184. Martin A. J. P., Synge R. L. M., Biochem. J., 35, 1358 (1941).
185. Mayer S. W., Tompkins E. R., J. Am. Chem. Soc., 69, 2866 (1947).
186. McCradie S. W. S., Williams A. F., J. Appl. Chem., 7, 47 (1957).
187. McFadden W. E., Anal. Chem., 30, 479 (1958).
188. McInnes A. G., Vapour Phase Chromatography, ed. Desty D. H., p. 304, Butterworths Sci. Publ., London, 1957.
189. McWilliam I. G., Dewar R. A., Nature, 181, 760 (1957); «Газовая хроматография», ИЛ, М., 1961.
190. Mellor N., Vapour Phase Chromatography, ed. Desty D. H., p. 63, Butterworths Sci. Publ., London, 1957.
191. Menapace H. R., Kyryacos G., Boord C. E., Symposium «Advances in Gas Chromatography», D 153, New York, 1957.
192. Munday C. W., Primavesi G. R., Vapour Phase Chromatography, ed. Desty D. H., p. 146, Butterworths Sci., Publ., London, 1957.
193. Murray W. J., Williams A. F., Chem. & Ind., 1956, 1020.
194. Dal Nogare S., Bennett C. E., Anal. Chem., 30, 1157 (1958).
195. Dal Nogare S. et al., Gas Chromatography, ed. Coates V. J. et al., p. 117, Acad. Press Inc. Publ., New York, 1958.
195a. O'Brien L., Scholly P. R., Nature, 181, 1794 (1958).
196. Patton H. W., Lewis J. S., Kayl W. J., Anal. Chem., 27, 171 (1955).
197. Patton H. W., Poney G. P., Anal. Chem., 28, 1685 (1956).
198. Percival W. C., Anal. Chem., 29, 20 (1957).
199. Peters K., Weil K., Z. Angew. Chem., 43, 608 (1930).
200. Peyrot P., Chim. et Ind., 78, 3 (1957).
201. Phillips C. S. G., J. Sci. Instrum., 28, 342 (1951).
202. Pichler H., Schulz H., Brennstoff-Chem., 39, 148 (1958).
203. Pollard F. H., Hardy C. J., Vapour Phase Chromatography, ed. Desty D. H., p. 115, Butterworths Sci. Publ., London, 1957.
204. Pollard F. H., Hardy G. J., Proc. of Symp. on Vapour Phase Chromatography (1956), Butterworths Sci. Publ., London, 1957.
205. Pollard F. H., Hardy C. J., Anal. chim. acta, 16, 135 (1957).
206. Porter R. S., Johnson J. F., Nature, 183, 391 (1959).
207. Proceedings of Symposium on Vapour Phase Chromatography (May 1956), Butterworths Sci. Publ., London, 1957.
208. Проспекты.
209. Проспект фирмы «Griffin & George» (London): VPC Apparatus, p. 5.
210. Purnell J. H., Vapour Phase Chromatography, ed. Desty D. H., p. 52, Butterworths Sci. Publ., London, 1957.
211. Ray N. H., J. Appl. Chem., 4, 21 (1954).
212. Ray N. H., J. Appl. Chem., 4, 82 (1954).
213. Реклама фирмы «Hamilton Co., Inc.» (Whittier): Anal. Chem., 32, 106A (1960).

214. Rouit C., Vapour Phase Chromatography, ed. Desty D. H., p. 291, Butterworths Sci. Publ., London, 1957.
215. Ryce S. A., Bryce W. A., Canad. J. Chem., **35**, 1293 (1957).
216. Scott R. P. W., Vapour Phase Chromatography, ed. Desty D. H., p. 131, Butterworths Sci. Publ., London, 1957.
217. Scott R. P. W., Nature, **1**, 83, 1753 (1959).
218. Scott R. P. W., Nature, **184**, 1199 (1959).
219. Simmons M. C., Snyder L. R., Anal. Chem., **30**, 32 (1958).
220. Sládeček J., Referat na VI, schůzce čs. pracovníků v oboru pl. Chromatografie, Gottwaldov, 1959.
221. Šingliar M., Brida J., Chem. & Ind., **1960**, 225.
222. Taramasso M., Ric. sci., **26**, 887 (1956).
223. Tenney H. M., Symposium «Advances in Gas Chromatography», D 27, New York, 1957.
224. Tenney H. M., Anal. Chem., **30**, 2 (1958).
225. Tenney H. M., Harris R. J., Anal. Chem., **29**, 317 (1957).
226. Thomson A. E., J. Chromatography, **2**, 148 (1959).
227. Туиниский Н. Н., ДАН СССР, **99**, 577 (1954).
228. Туркельтауб Н. М., Зав. лаб., **13**, 653 (1949).
229. Туркельтауб Н. М., Ж. анал. хим., **5**, 200 (1950).
230. Туркельтауб Н. М., ЖФХ, **27**, 1827 (1953).
231. Туркельтауб Н. М., Нефт. хоз., **32**, 72 (1954).
232. Turner H. C., Natl. Petrol. News, **35**, R 234 (1943).
233. Turner D. W., Nature, **181**, 1265 (1958).
234. De Vault D., J. Am. Chem. Soc., **65**, 532 (1943).
235. Weinstein A., Anal. Chem., **29**, 1899 (1957).
236. Weygand F., Arbeitstagung der Fachgruppe Anal. Chem., S. 28, München, 1960.
237. Whitham B. T., Vapour Phase Chromatography, ed. Desty D. H., p. 395, Butterworths Sci. Publ., London, 1957.
238. Wilson J. N., J. Am. Chem. Soc., **62**, 1583 (1940).
239. Wilson J. E., Rev. Sci. Instr., **25**, 927 (1954).
240. Wirth H., Monats. Chem., **84**, 156 (1953).
241. Wirth M. M., Vapour Phase Chromatography, ed. Desty D. H., p. 154, Butterworths Sci. Publ., London, 1957.
242. Wurst M., Chem. listy, **54**, 1042 (1960).
243. Young R. J., Chem. & Ind., **1958**, 594.
244. Youngs C. G., Anal. Chem., **31**, 1019 (1959).
245. Zlatkis A., O'Brien, Scholly P. R., Nature, **181**, 1794 (1958).
246. Zlatkis A., Ridgway J. A., Nature, **182**, 130 (1958).

ГЛАВА XIX

Электромиграция

Б. КЕЙЛ

1. ВВЕДЕНИЕ

Под названием *электромиграция* объединяют способы разделения веществ, основанные на том, что соединения с неодинаковым зарядом передвигаются в однородном электрическом поле с неодинаковой скоростью или в различных направлениях. Основными методами электромиграции, применяемыми для разделения органических соединений, являются *ионофорез, электрофорез, электродекантация, электродиализ* и *электроультрафильтрация*. Первоначально эти методы разделения пытались четко разграничивать, однако в настоящее время провести четкую грань между ними довольно трудно.

Когда в однородном электрическом поле разделяют низкомолекулярные ионы, то говорят об *ионофорезе*, а разделение высокомолекулярных веществ в виде коллоидных растворов или тонких суспензий называют *электрофорезом*. В последнее время в обоих случаях все чаще употребляют термин электрофорез.

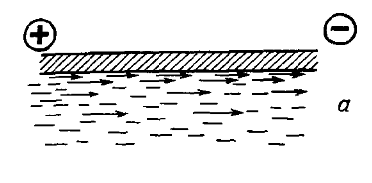
Принципы *электродекантации, электродиализа* и *электроультрафильтрации* были изложены в одной из предыдущих глав (см. стр. 201).

Ниже приведено лишь изложение теоретических основ электрофореза. Более подробно они рассмотрены в некоторых монографиях (см., например, [1, 12]).

В результате неравномерного размещения зарядов в жидкости на ее границе с неподвижной фазой создается *двойной электрический слой*. Он представляет собой систему отдельных электрических зарядов. Рассмотрим поведение этого двойного слоя в электрическом поле на примере системы, состоящей из стеклянной трубки, наполненной тонкой суспензией твердого вещества и служащей соединением между двумя электродами. Здесь неподвижной фазой является, с одной стороны, стеклянная трубка и суспендированные частички — с другой. Под влиянием, оказываемым электрическим полем на электрические заряды двойного слоя, одна фаза начинает двигаться относительно другой. Так как стеклянная трубка передвигаться не может, то электрическое поле приводит в движение внешнюю часть двойного электрического слоя жидкости, перемещая ее к одному из электродов. Такое перемещение жидкости относительно неподвижной фазы называется *электроэндоосмосом* (*электроосмосом*) (см. рис. 467, *а*).

Наоборот, если твердая фаза способна перемещаться в пространстве (перемещение суспендированных частиц), то под влиянием электрического поля на двойной электрический слой частицы начнут передвигаться в жидкости по направлению к одному из электродов (рис. 467, *б*). Это движение суспендированной фазы в жидкости называется *электрофорезом* (*катафорезом*).

Следовательно, как электроэндоосмос, так и электрофорез основаны на одном и том же принципе действия электрического поля на двойной слой на границе твердой и жидкой фаз. В качестве твердой фазы при электрофорезе могут служить частицы макромолекулярных соединений во взвешенном или коллоидальном состоянии. С другой стороны, явление электрофореза можно также рассматривать с точки зрения ионной теории растворов. При этом суспендированные или коллоидальные частицы представляют собой молекулы электролитов очень высокого молекулярного веса, которые



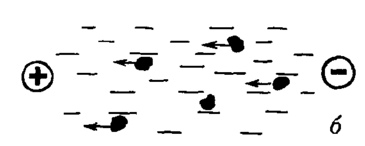


Рис. 467. Принцип электроэндоосмоса (*а*) и электрофореза (*б*).

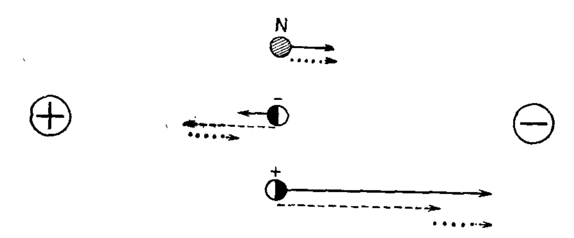


Рис. 468. Влияние электроэндоосмоса на действительное передвижение ионов при электрофорезе.

— — — — теоретическое движение ионов; · · · электроэндоосмотическое движение жидкости; ——— действительное движение ионов; + катион; — анион; *N* — недиссоциированное вещество.

способны диссоциировать с образованием поливалентных ионов, передвигающихся в электрическом поле по направлению к одному из электродов.

Кроме силы электрического поля, на движение ионов решающее влияние оказывают сопротивление среды, форма самих ионов и их гидратация. Количественная оценка этих факторов не входит в рамки этой главы. Однако необходимо иметь в виду, что воспроизведение электрофоретического разделения возможно лишь в тех случаях, когда строго соблюдаются все условия опыта (сила тока, напряжение, среда, в которой проходит разделение, концентрация вещества, температура, продолжительность опыта, ионная сила, качество применяемого буфера и т. д.).

Применение электрического поля при соответствующих условиях позволяет разделить не только такие вещества, которые имеют заряды противоположного знака, но и ряд веществ, которые имеют одинаковый знак и отличаются лишь по величине заряда. Таким образом, можно разделить ряд органических кислот, имеющих небольшие различия в константах диссоциации, отделить слабокислые или основные вещества от нейтральных и т. п. Ясно, что разделение двух веществ при электрофорезе будет тем лучше, чем больше разница в их подвижности. Больший эффект достигается в том случае, если pH опыта удается подобрать таким образом, чтобы одно вещество вело себя как катион, а другое — как анион или чтобы хотя бы одно вещество было диссоциировано, а другое оставалось незаряженным. При этом необходимо всегда помнить, что, кроме собственного передвижения разделяемых частиц, происходит еще электроэндоосмотическое движение всей жидкой среды. Схематически это явление изображено на рис. 468. Из этой схемы видно, что в случае электроэндоосмотического движения жидкой среды к катоду это движение накладывается на перемещение катио-

нов и противоположно направлению передвижения анионов, тогда как электронейтральное вещество перемещается под влиянием электроэндоосмоса к катоду. Чем больше продолжительность опыта, тем эффективнее разделяются вещества на основе электромиграции, но одновременно больше сказывается и влияние электроэндоосмоса. Под его влиянием катионы в выше

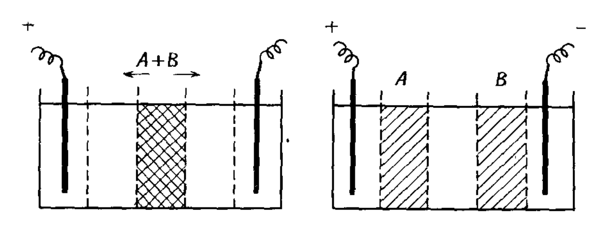


Рис. 469. Схема разделения в камерном приборе.

приведенном примере достигают конца кюветы быстрее, чем за счет только их собственной подвижности; через некоторое время до того же конца кюветы дойдут также нейтральные вещества, тогда как анионы, передвигающиеся в направлении, противоположном электроэндоосмотическому движению,

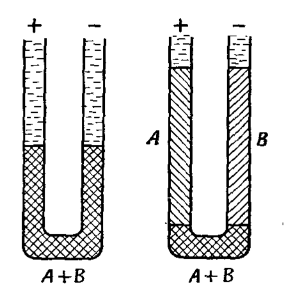


Рис. 470. Схема разделения в U-образной кювете.

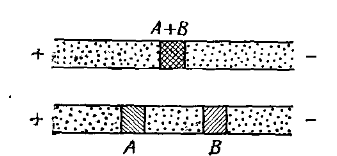


Рис. 471. Схема разделения в среде инертного носителя.

дольше других остаются в пространстве кюветы. В этом случае можно разделить анионы, отличающиеся лишь незначительно по своей подвижности, тогда как все остальные вещества не успевают разделиться во время пребывания в кювете.

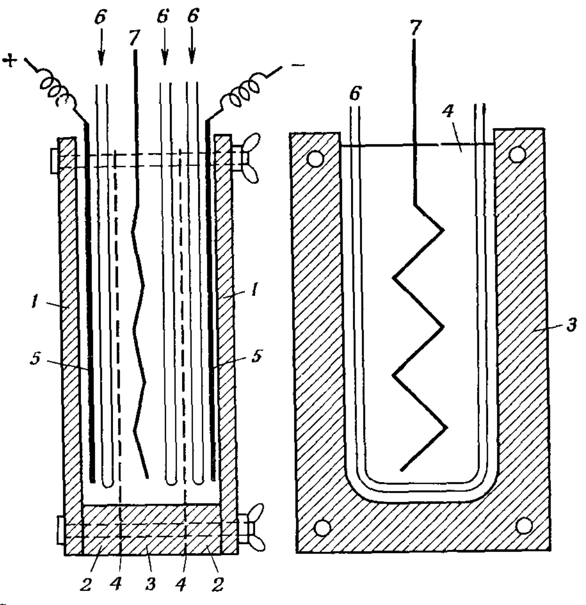
Прибор для электрофореза должен быть сконструирован так, чтобы разделенные вещества снова не смешивались и чтобы его можно было использовать для разделения в препаративном масштабе. Такие конструкции показаны на рис. 469, 470 и 471. В первом случае (рис. 469) прибор снабжен *поперечными перегородками*. Этот тип прибора выгоден в тех случаях, когда имеющиеся разделяемые вещества сильно отличаются по своим электрофоретическим свойствам (например, при разделении веществ противоположного знака). Во втором приборе (рис. 470) отделение чистого вещества осуществляют *в коленах электрофоретической кюветы*, причем плотность отдельных зон повышается в направлении ко дну кюветы. В данном случае в чистом виде можно получить только две части смеси — наиболее кислую и наиболее основную. Совсем иначе обстоит дело, когда прибор, изображенный на рис. 471, предназначен для разделения веществ *в инертной порош-*

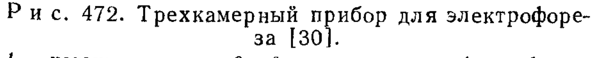
кообразной или гелеобразной среде (носителе). Теоретически в этом случае можно достичь полного разделения всех компонентов смеси, однако разделение часто усложняется под влиянием специфических свойств носителя.

2. РАЗДЕЛЕНИЕ ВЕЩЕСТВ ПРИ ПОМОЩИ МЕМБРАН

2.1. Использование различий в изоэлектрических точках

Различия в изоэлектрических точках используют для разделения веществ в *камерных приборах*, схематически изображенных на рис. 469. Если разделяемые вещества постоянно находятся в электродном пространстве, то это пространство достаточно разделить на три отделения: анодное, среднее и катодное. В тех случаях, когда разделяемые вещества могут подвергаться




Рис. 472. Трехкамерный прибор для электрофореза [30].

1 — цельные стенки; *2*, *3* — перегородки; *4* — мебраны; *5* — электроды; *6* — водяное охлаждение (стеклянные трубки); *7* — мешалка.

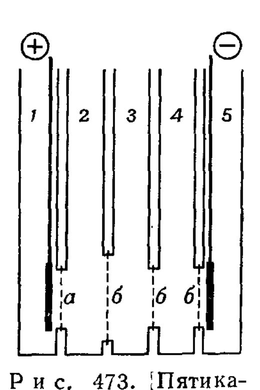


Рис. 473. Пятикамерный прибор.

1 — *5* — камеры. *а*, *б* — мембраны.

нежелательным изменениям на поверхности электродов, необходимо дополнительно отделить собственно электродное пространство. Предотвращая смешивание уже разделенных веществ, перегородки не должны вместе с тем оказывать чрезмерного сопротивления движению поступающих в камеру частиц. Вместе с тем необходимо учитывать и специфические электрохимические свойства мембран. Следовательно, пригодность мембраны для разделения веществ определяется не только ее структурой, но и знаком и размещением электрических зарядов на ее поверхности. Более подробные сведения, касающиеся подбора мембран, изложены в гл. IX, 2 и в специальной литературе [11, 33, 47].

Кислые, нейтральные и основные аминокислоты могут быть успешно разделены в трехкамерных приборах различного типа. Один из вариантов такого прибора показан на рис. 472.

Прибор изготовлен из органического стекла. Он состоит из двух цельных стенок *1*, пространство внутри разделено целлофановыми мембранами *4*. Смесь помещается в среднее пространство *3*, а в крайние ячейки *2* наливают дистиллированную воду, после чего включают постоянный ток. По истеченни определенного времени в катодном пространстве оказываются все основные, в среднем пространстве —нейтральные, а в анодном — кислые аминокислоты. Практически разделение будет не совсем полным из-за влияния электроэндоосмоса, который способствует проникновению части нейтральных аминокислот в катодное пространство.

Недостаток прибора этого типа состоит в том, что разделяемые вещества проникают в электродные пространства, что может привести вследствие

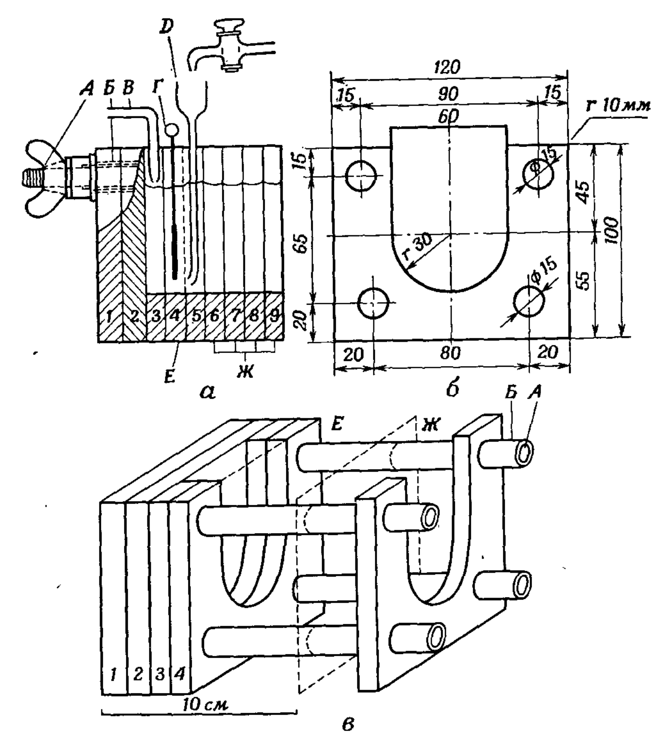


Рис. 474. Схема монтажа (пятикамерного) электрофоретического прибора с внутренним охлаждением.

а — разрез катодной части прибора; *б* — чертеж одной пластнны; *в* — способ сборкн прибора. *А* — верхннй болт с прокладками; *Б* — изоляционная трубка из вниидура; *В* — отсасывающая труба для регулнровкн уровня буферного раствора; *Г* — электрод нз платннового лнста или платнновой сеткн; *Д* — стеклянная воронка для налнвания буферного раствора; *Е* — перфорнрованные мембраны; *Ж* — мебраны. *1* — металлическая пластннка; *2* — пластинка из вннндура; *3*, *4*, *5* н т. д.—пластинки нз органического стекла с хорошо пришлифованными поверхностямн.

изменения pH к необратимым реакциям. Более совершенны приборы, состоящие из пяти или больше камер [50].

В случае пятикамерного прибора (рис. 473) прежде всего заполняют раствором (разбавленной уксусной кислотой, аммиаком) электродные камеры, а затем при помощи пипетки заполняют средние камеры разделяемой смесью; после разделения содержимое камер извлекают и упаривают. Были сконструированы аналогичные приборы, включающне до 100 камер. Эти приборы охлаждаются током воды н работают при напряжении до 5000 *в*. Схема многокамерного прибора приведена на рис. 474.

Камерные электрофоретические приборы применяют в тех случаях, когда разделяемые вещества заметно отличаются по электрофоретической подвижности. Производительность обычных лабораторных приборов колеблется в пределах от 100 *мг* до 5 *г*. Камерные приборы позволили успешно разделить аминокислоты и пептиды [50, 56, 76], белки [50, 61], бактериофаги [54], витамины [77], гормоны [40], а также отделить холин от гистамина [27] и других веществ [78].

2.2. Использование различия в подвижностях и электродекантация

В предыдущем разделе были описаны конструкции, позволяющие осуществить разделение веществ, имеющих *противоположные заряды*. Однако электрофорезом можно разделить и такие смеси, компоненты которой различаются не по знаку, а лишь по *величине заряда*. Разделение в этом случае достигается за счет различной скорости миграции. Этот принцип успешно был использован для разделения некоторых ферментов [73] и полисахаридов [71].

В главе о разделении веществ при помощи мембран (стр. 194) уже упоминался метод *электродекантации*. Сущность этого метода заключается в том, что коллоидные частицы, передвигаясь к одному из электродов, наталкиваются на непроницаемую мембрану и образуют на ней тонкий слой вещества (см. рис. 220, стр. 203). Под тяжестью собственного веса накопившееся вещество затем сползает вдоль вертикально подвешенной мембраны и накапливается на дне сосуда. Этот способ был использован не только для концентрирования коллоидальных растворов (например, при промышленной обработке латекса [62]), но и для разделения высокомолекулярных веществ [34]. Рассмотрим одну из типичных конструкций для разделения веществ электродекантацией [42] (рис. 475).

Рис. 475. Прибор для разделеиия веществ методом электродекантации.

1 — резервуары; *2* — внутренний электрод; *3* — внешний электрод; *4* — мембраны; *5* — воронка для прибавления буферного раствора; *6* — сток буферного раствора.

Оиа состоит из концеитрических трубок с мембраиами верхнего и иижнего резервуаров. Если наполнить промежуточиое пространство между трубочками коллоидным раствором разделяемых веществ и поместить прибор в постояниое электрическое поле, то одна из составляющих смеси под влияннем электродекантации будет скапливаться главным образом в нижием резервуаре, тогда как другая будет вытесняться в верхнее пространство.

Необходимо подчеркнуть, что в настоящее время описано лишь весьма ограниченное число примеров препаративного разделения органических веществ на основе принципа электродекантации.

3. РАЗДЕЛЕНИЕ НА ОСНОВЕ РАЗНИЦЫ В ПЛОТНОСТИ РАСТВОРОВ

Теорелл [73] и Тизелиус [75] разработали конструкцию прибора, который значительно расширил возможности электрофоретического метода разделения органических веществ. Основное значение *электрофореза по*

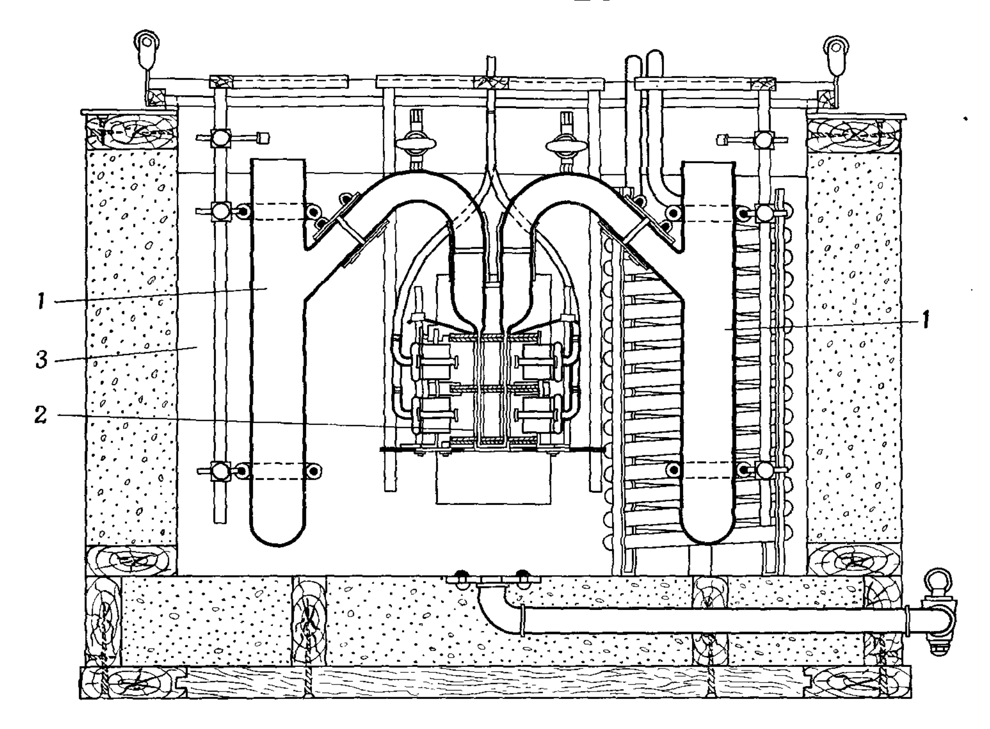


Рис. 476. Принципиальная схема аппарата Тизелиуса.
1 — электродные пространства; 2 — U-образная кювета; 3 — термостатированная ванна.

Тизелиусу заключается в том, что этим путем оказалось возможным проводить очень точные *количественные анализы* сложных смесей макромолекулярных веществ. Кроме того, существует *препаративный вариант* аппарата Тизелиуса, который по сравнению с вышеописанными камерными приборами имеет ряд преимуществ. Вся операция разделения в этом аппарате проходит при низкой температуре и при постоянном pH, а ход разделения регистрируется очень точным оптическим устройством.

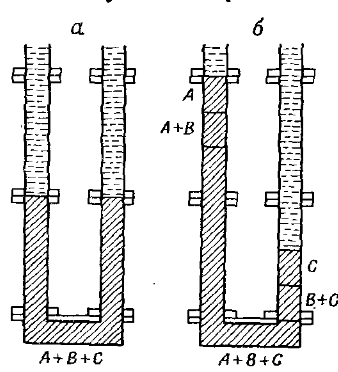


Рис. 477. Разделение трехкомпонентной смеси в аппарате Тизелиуса.
а — начало опыта; б — конец опыта.

Основной частью препаративных электрофоретических приборов этого типа является U-образная кювета, соединенная с электродным пространством посредством буферного раствора (рис. 476). Кювета состоит из отдельных частей, соединяющихся плоскими шлифами. Кювету наполняют раствором разделяемой смеси и приступают к электрофоретическому разделению. Разобрав кювету, можно выделить каждую из разделенных фракций. При помощи обычных электрофоретических приборов этого типа можно разделить не более 100 *мг* вещества, причем за одну операцию более или менее полно удается разделить только наиболее кислые и наиболее осно́вные компоненты смеси.

Процесс разделения трехкомпонентной смеси веществ *A*, *B* и *C* схематически изображен на рис. 477. Из схемы видно, что наиболее кислое вещество *A* в небольшом

количестве можно выделить в совершенно чистом состоянии из самого верхнего слоя анодного колена кюветы, тогда как часть наименее кислого вещества *C* удается получить из катодного колена. Вещество *B* в чистом виде вообще не может быть выделено.

Несмотря на это ограничение, препаративный вариант электрофореза по Тизелиусу позволил решить ряд задач по выделению высокомолекулярных органических соединений. Для иллюстрации приведем лишь некоторые из них: разделение фикоцианина и фикоэритрина [75], аллергена [15], токсинов [43] и бактериальных полисахаридов [79].

Имеется ряд аналогичных конструкций, позволяющих осуществить разделение бо́льших количеств смесей. К ним относятся конструкция Свенсона [65], прибор Машбефа [46] и *препаративный аппарат для электрофореза конструкции Тизелиуса* [74].

4. РАЗДЕЛЕНИЕ ВЕЩЕСТВ НА ИНЕРТНЫХ НОСИТЕЛЯХ

Многие недостатки вышеописанного способа разделения веществ в электрическом поле удалось устранить, когда электромиграцию стали проводить в инертных средах (носителях), которые стабилизируют разделенные вещества в виде отдельных зон (рис. 471). В качестве стабилизирующих носителей при этом используют различные гели, пористые или порошкообразные материалы.

Эти методы разделения приблизительно можно классифицировать следующим образом.

I. Электромиграция (ионофорез или электрофорез).

1. *В геле* (силикагель, агар, крахмал).
2. *В порошке* (стекло, крахмал, кизельгур).
3. *В пористом материале* (бумага, асбест).
4. *В порошковых ионообменниках.*

II. Сочетание электромиграции и хроматографии с током растворителя в перпендикулярном направлении.

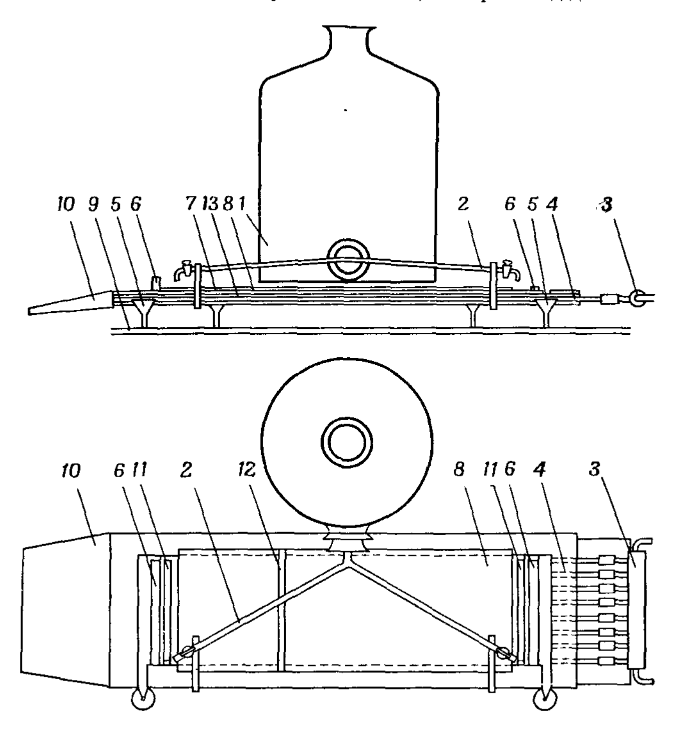
1. *Сочетание электромиграции с принципом хроматографии на бумаге (электрографический анализ и двумерная электрохроматография).*
2. *Сочетание электромиграции с хроматографией на порошкообразном* (стекло) *или пористом носителе.*

Эта схема лишь приближенно обрисовывает все многообразие комбинаций и рабочих приемов, которые были применены для того, чтобы добиться наиболее избирательного разделения. Объем настоящей главы не позволяет описать их полностью. Кроме того, некоторые из перечисленных методов имеют лишь второстепенное значение. Поэтому ниже рассмотрены лишь наиболее типичные примеры.

4.1. Электромиграция в геле или в порошкообразном носителе

Разделение веществ на порошкообразном носителе или в геле можно проводить в приборах различных типов, в которых влажный порошок или гель находятся в *трубках* или на *пластинках*. Поскольку среда оказывает известное сопротивление, то при прохождении тока повышается температура среды. Поэтому одной из главных проблем является эффективное охлаждение прибора. На рис. 478 показан улучшенный вариант прибора Консдена, в котором в течение опыта поддерживается постоянная температура [21, 29].

Слой геля (высотой 5 *мм*), в котором проходит разделение, наносят на стеклянную пластинку, охлаждаемую снизу водой. Чтобы разделение проходило при постоянном pH, электроды непрерывно омываются буферным раствором, которым насыщен гель. Смесь веществ наносят на гель в виде узкой полосы, которая под действием постоянного



Р и с. 478. Общая схема прибора для проведения электрофореза в агаре.

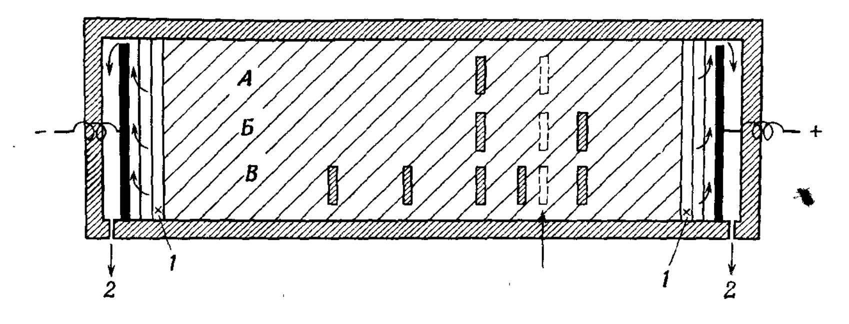
1 — бутыль с буфером; *2* — подвод буферного раствора; *3*, *4* — подвод охлаждающей воды; *5* — отвод буферного раствора; *6* — электроды; *7* — охлаждающее пространство; *8* — стеклянная крышка на слое геля; *9* — стояк; *10* — отвод охлаждающей воды; *11* — стеклянные мостики, служащие для поддержания уровня буферного раствора; *12* — стартовая канавка; *13* — слой геля.

тока разделяется на зоны, двигающиеся к аноду или к катоду. Для того чтобы проследить за скоростью электроэндоосмотического движения и сравнить несколько образцов смесей веществ при разделении, можно наносить рядом несколько более коротких зон (рис. 479).

На приборе, изображенном на рис. 478, можно осуществить разделение до 1 *г* смеси веществ. Положение зон бесцветных веществ можно обнаружить способами, используемыми при распределительной хроматографии (стр. 462) или противоточном распределении (стр. 429). После окончания разделения к слою геля можно, например, приложить лист фильтровальной бумаги, в которую диффундирует часть вещества с поверхностного слоя геля. Затем на бумаге можно обнаружить вещества любым из способов, применяемых при хроматографии на бумаге (стр. 462). Вещества, поглощающие свет в видимой или ультрафиолетовой области спектра, можно обнаружить следующим образом. Гель разрезают на узкие полоски параллельно стартовой линии, полоски элюируют и измеряют поглощение элюата при помощи спектрофотометра. После обнаружения разделенные вещества можно выделить из геля экстракцией или другим подходящим способом и получить их таким образом в чистом состоянии.

В качестве гелевых носителей могут быть использованы *силикагель* или *агар*. Последний имеет ряд преимуществ по сравнению с силикагелем. Так, силикагель применяют лишь для разделения низкомолекулярных веществ, тогда как агар пригоден для разделения веществ с очень широким интервалом молекулярных весов (до нескольких миллионов). Силикагель применим лишь при работе в кислой и нейтраль-

ной области pH, агар же можно использовать при любом pH. При работе с агаровым гелем контролировать ионную силу буфера гораздо легче, чем при работе с силикагелем. С другой стороны, выделять разделенные вещества из силикагеля значительно удобнее, чем из агара. Широкое распространение получили также крахмальный гель



Р и с. 479. Электромиграция в геле.

1 — приток буфера; 2 — отток буфера от электродов. А — передвижение электронейтральных веществ (электроэндоосмос); Б — разделение кислых и нейтральных веществ; В — разделение смеси веществ, состоящей из двух кислых, нейтрального и двух основных веществ. Стрелка и пунктирные прямоугольники показывают места нанесения образцов.

[58] и гели некоторых синтетических полимеров. В качестве носителя при электрофорезе можно использовать также различные порошкообразные и пористые материалы, насыщенные соответствующим буфером.

Для проведения электрофореза на порошкообразных носителях было сконструировано большое число различных приборов. Одним из наиболее эффективных является аппарат Пората [52], в котором разделение веществ осуществляется на вертикальной термостатированной колонке, наполненной целлюлозой. После окончания процесса разделения вещества элюируют буфером и собирают при помощи автоматического коллектора фракций.

Некоторые примеры использования электрофореза в геле или на порошкообразных носителях приведены в табл. 51.

Таблица 51

Примеры использования электрофореза в инертном носителе

Носитель	Вещество	Литература
Агар	Белки	28, 29
	Бактериальные токсины	69
	Компоненты нуклеиновых кислот	32, 57
	Полисахариды	16
		51
Силикагель	Пептиды	21, 22
Крахмал, целлюлоза	Пептиды	70
	Белки	24, 44
	Витамины, коферменты	38, 56
Кизельгур	Мукополисахариды	25

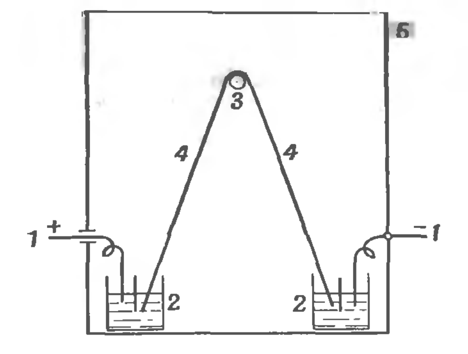
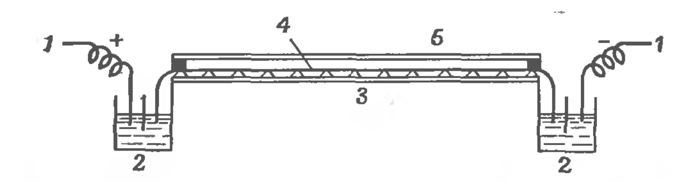


Рис. 480. Схема низковольтного электрофореза [23].

1 — платиновые электроды; *2* — кюветы с буферным раствором; *3* — опорная палочка; *4* — подвешенная полоска бумаги; *5* — крышка.



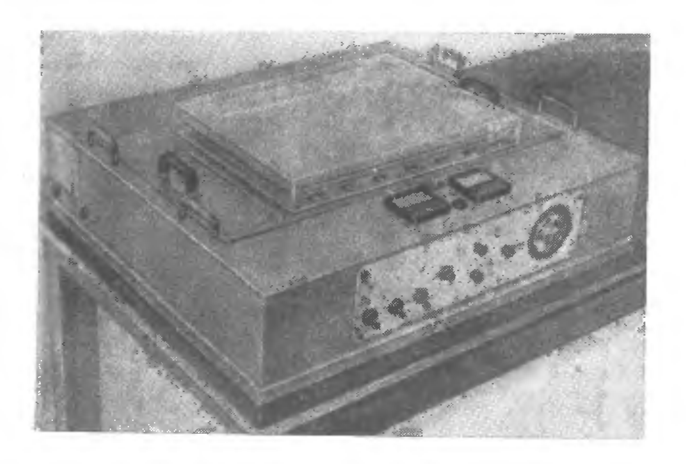


Рис. 481. Схема низковольтного электрофореза с бумагой, уложенной на шипы.

1 — платиновые электроды; *2* — лабиринтовые кюветы с буферным раствором; *3* — плита с шипами; *4* — полоска бумаги; *5* — стеклянная крышка, лежащая на резиновых прокладках. Внизу — автоматизированный прибор (Экспериментальные мастерские Чехословацкой Академии наук).

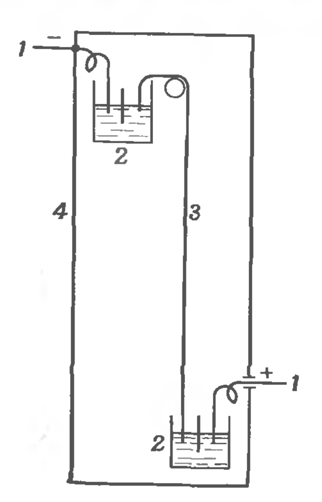


Рис. 482. Схема вертикального электрофореза при средних значениях напряжения [49].

1 — платиновые электроды; *2* — лабиринтовые кюветы с буферным раствором; *3* — полоска бумаги; *4* — крышка.

4.2. Электрофорез на бумаге

Принцип этого метода состоит в том, что разделение веществ осуществляется в зависимости от их относительных зарядов на полоске фильтровальной бумаги, опущенной обоими концами в электродные пространства.

Для разделения веществ при небольшом напряжении (100—300 *в*) используют аппаратуру без охлаждения. Влажную бумагу при этом подвешивают между сосудами с электродами (рис. 480) или укладывают на специальной плите с шипами (рис. 481). При применении несколько более высокого напряжения (до 1500 *в*) при соответствующей конструкции прибора также можно обходиться без охлаждения. Один из таких аппаратов [49] изображен на рис. 482. Бумагу в этом приборе подвешивают вертикально между сосудами с электродами, стекание буфера компенсируется в основном электроэндоосмосом.

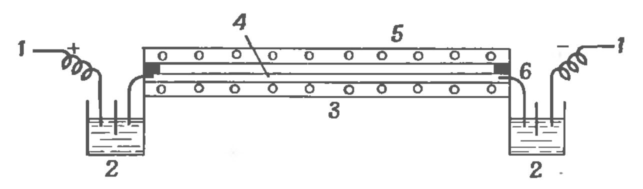
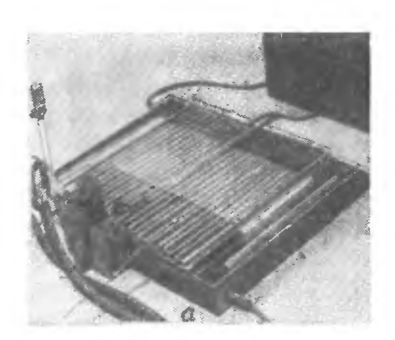


Рис. 483. Схема высоковольтного электрофореза [53].

1 — платиновые электроды; *2* — лабиринтовые кюветы с буферным раствором; *3* — плита с охлаждающей системой и мешалкой; *4* — бумага; *5* — покрывающая плита с подогревом; *6* — вспомогательная полоска бумаги, опущенная в кюветы и отделяемая от электрофореграммы целлофаном.

Наилучшее разделение достигается обычно на приборах, рассчитанных на рабочее напряжение порядка 3000—10 000 *в*. Схема такого высоковольтного электрофореза [53] показана на рис. 483. Обязательным условием успешного проведения высоковольтного электрофореза является наличие достаточно эффективного и строго постоянного охлаждения. Необходимо также предотвратить упаривание буферного раствора. На рис. 484 показан общий вид прибора для высоковольтного электрофореза.



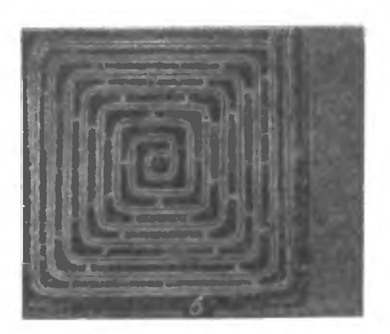


Рис. 484. Аппарат для высоковольтного электрофореза.

а — общий вид; *б* — плита с охлаждающими трубками.

Другая схема прибора для высоковольтного электрофореза представлена на рис. 485. Охлаждение здесь осуществляется при помощи инертного

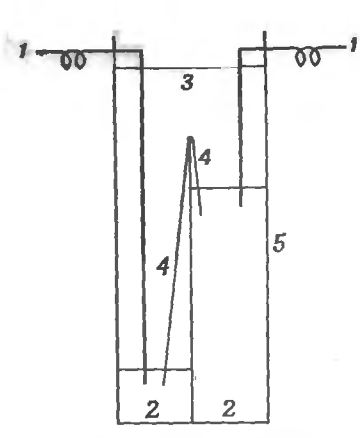
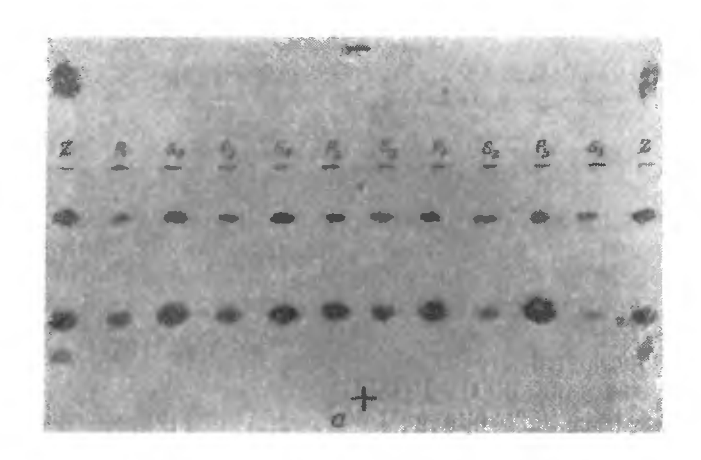


Рис. 485. Схема электрофореза с применением инертного растворителя по методу Анфинсена.

1 — платиновые электроды; *2* — пространства, заполненные буферным раствором; *3* — инертный растворитель; *4* — бумага; *5* — сосуд из органического стекла с перегородкой.



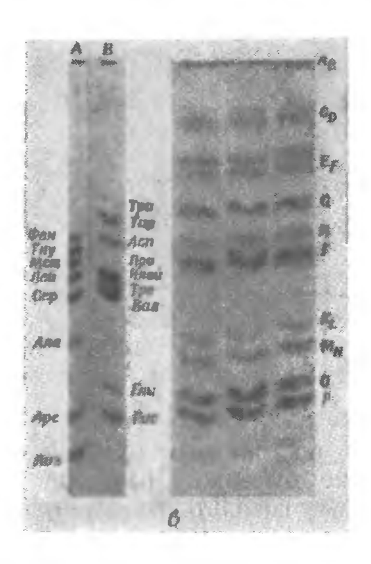


Рис. 486. Разделение смеси аминокислот и пептидов.

а — электрофореграмма, полученная на приборе, показанном на рис. 482 (буферный раствор: пиридин — уксусная кислота — вода; pH 5,6; 1500 *в*; 90 *мин*; длина бумаги 45 *см*); *б* — электрофореграмма, получениая на приборе, показанном на рис. 484 (буферный раствор: муравьиная кислота — уксусная кислота; pH 1,9; 3000 *в*; 90 *мин*; длина бумаги 45 *см*).

растворителя, в который погружают бумагу. При работе с аппаратами любого типа следует строго соблюдать условия техники безопасности.

При выборе прибора исходят из характера разделяемой смеси. На низковольтных приборах обычно проводят аналитическое разделение высокомолекулярных веществ [14], на приборах, рассчитанных на среднее и высокое напряжение, разделяют низкомолекулярные вещества как в аналитическом, так и в препаративном масштабе (до 200—500 *мг*).

По сравнению с хроматографией на бумаге разделение веществ при помощи электрофореза происходит гораздо быстрее (время разделения при высоковольтном электрофорезе составляет от 1 до 2 *час*). Подбором соответствующего pH при помощи буфера можно добиться разделения даже очень близких веществ. На рис. 486 показаны примеры разделения смеси аминокислот и пептидов на приборах со средним и высоким напряжением.

Хотя электрофорез на бумаге первоначально был разработан для разделения аминокислот и белков, он в настоящее время применяется в самых различных областях органической химии и биохимии (см., например, [4, 9]). При помощи электрофореза на бумаге разделяют сахара, пептиды, алкалоиды, антибиотики, витамины и т. д.

4.3. Сочетание электромиграции с хроматографией и непрерывный электрофорез

Электромиграцию можно комбинировать с хроматографией, в результате чего избирательность разделения нередко значительно повышается.

Кроме того, электрофорез можно проводить при непрерывном пропускании растворителя через бумагу (непрерывный электрофорез). При этом избирательность разделения хотя и не повышается, но увеличивается препаративная емкость всего процесса.

Эти два принципа сочетания электрофореза с хроматографией схематически изображены на рис. 487 и 488 (в качестве носителя служит фильтровальная бумага, подвешенная вертикально в хроматографических кюветах) (см. также рис. 426, стр. 458).

Первый способ разделения (рис. 487) главным образом находит применение при анализе сложных смесей в микромасштабе и сходен с двумерной хроматографией на бумаге (см. стр. 457).

Сочетание хроматографии на бумаге с электромиграцией в обычных типах растворителей [37] можно осуществить в любой лаборатории, в которой проводится хроматография на бумаге. Во многих случаях этот метод дает быструю информацию о характере неизвестных веществ в смеси и позволяет подобрать дальнейшие условия для их выделения.

Двумерная электромиграция [45], т. е. электрофорез смеси веществ, движущихся в двух взаимно перпендикулярных направлениях в одной и той же среде, по большей части не имеет особых преимуществ по сравнению с простой (одномерной) электромиграцией.

Принципиальная схема метода непрерывного электрофореза представлена на рис. 488. Теоретически этот принцип дает возможность разделить любые количества веществ, однако на практике препаративное разделение больших количеств сопряжено с целым рядом трудностей.

Был сконструирован ряд приборов для *непрерывного электрофореза*. Одним из наиболее совершенных является прибор Свенсона и Братстена [66]. Вместо фильтровальной бумаги (рис. 488) в этом приборе используют стеклянный порошок насыпаемый между двумя пластинками. Стеклянный слой постоянно орошается сверху буферным раствором, а раствор разделя-

емых веществ прикапывается в одну точку. В нижней части прибора имеется ряд отводов для отбора фракций. Аналогичные устройства были предложены и другими исследователями [23, 64]. По опыту автора можно сказать, что основным недостатком всех этих приборов является их небольшая емкость, а также трудности, возникающие при попытках поддержания постоянного

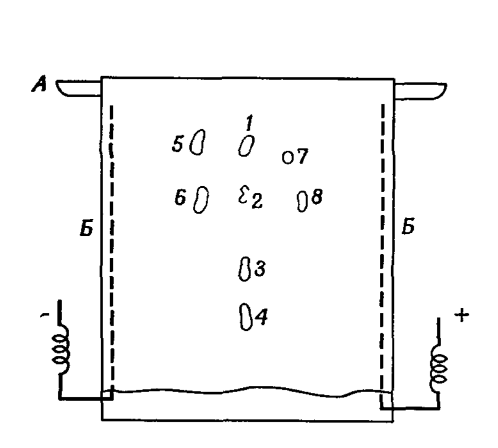


Рис. 487. Сочетание электромиграции с хроматографией.

А — хроматографическая кювета с растворителем; *Б* — платиновая проволока. *1, 2, 3, 4* — пятна нейтральных веществ; *5, 6* — пятна основных веществ; *7, 8* — пятна кислых веществ.

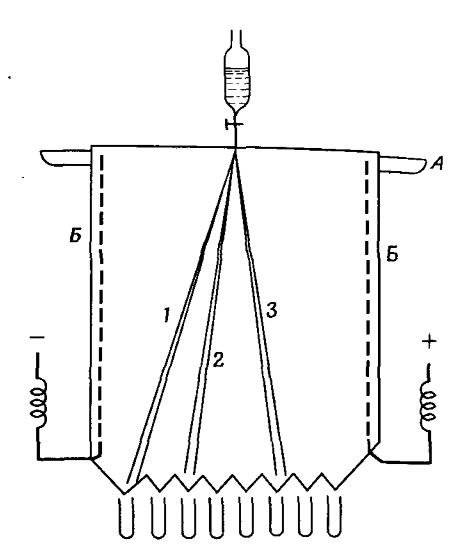


Рис. 488. Непрерывный электрофорез.

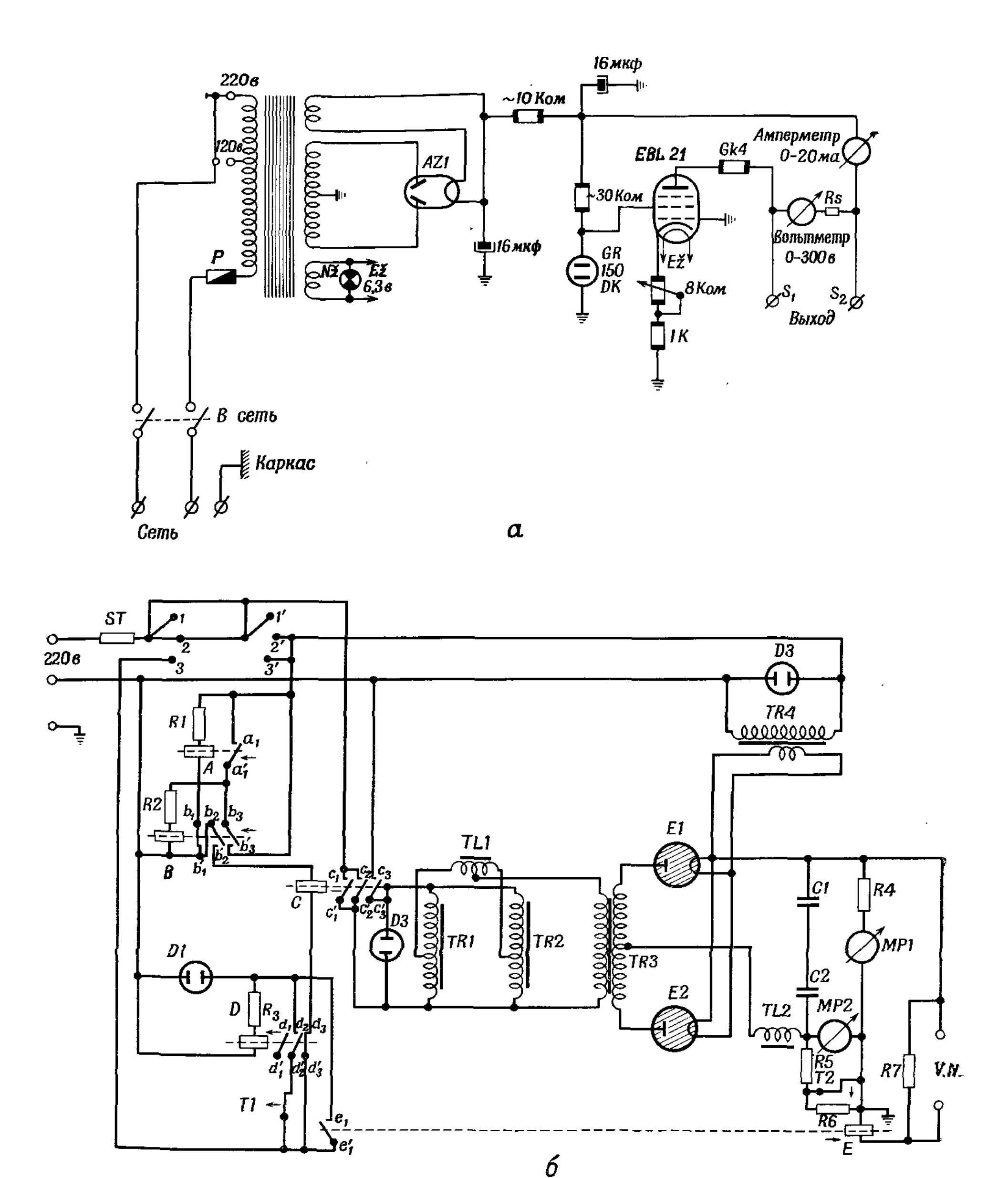
А — хроматографическая кювета с буфером; *Б* — платиновая проволока. *1* — зона основных соединений; *2* — зона нейтральных соединений; *3* — зона кислых соединений.

значения pH в процессе опыта. Попытки устранения этих недостатков привели к созданию сложных вспомогательных устройств, однако существующие приборы для непрерывного электрофореза все же далеки от совершенства.

4.4. Источники тока

Важнейшей деталью аппаратуры для электромиграции является *источник постоянного тока*. Для электрофореза на бумаге необходим источник с регулируемым напряжением порядка 200—600 *в* и с силой тока до 50 *ма*, для высоковольтного электрофореза — источник с напряжением 3000—10 000 *в* и с силой тока до 500 *ма*. При электромиграции в геле или в пористой среде сила тока достигает 1 *а* при напряжении 200—600 *в*. Наиболее подходящим источником постоянного тока являются выпрямители с регулировкой выходного напряжения в требуемом диапазоне, питающиеся от обычной электросети. При небольшой силе тока достаточен, например, простой селеновый выпрямитель; при электромиграции в агаре или силикагеле используют тиратроновые выпрямители и т. д. В большинстве случаев специального охлаждения не требуется.

На рис. 489 показана схема выпрямителя на 3000 *в* и 750 *ма* [41].



Р и с. 489. Схема источника напряжения на 3000 *в* (*а*) и 5000 *в* (*б*).

ЛИТЕРАТУРА

Обзорные работы

1. Brdička R., Fysikální chemie, Přírodověd. vyd., Praha, 1953.
2. Хроматография на бумаге под редакцией Хайса И. М. и Мацека К., ИЛ, М., 1962.
3. Chromatografie, sborník, Přírodověd. vyd., Praha, 1952.
4. Keil B., Šormová Z. a kol., Laboratorní technika biochemie, NČSAV, Praha, 1959.
5. Kunin R., Anal. Chem., 24, 64 (1952).
6. Lederer M., Introduction to Paper Electrophoresis, Elsevier, New York, 1955.
7. McDonald H. J., Ionography, Year Book Publ., Chicago, 1955.
8. Michalec Č., Hais I., Chem. listy, 47, 284 (1953).
9. Michalec Č., Kořínek J., Musil J., Růžička J., Elektroforesa na papíře a jiných nosičich, NČSAV, Praha, 1959.
10. Strain H. H., Murphy G. W., Anal. Chem., 24, 50 (1952).
11. Svensson H., Advances in Protein Chem., IV, 261 (1948).
12. Velišek J., Elektroforesa, elektroosmosa a zjevy inversní, Přírodověd. vyd., Praha, 1952.
13. Williams R. R., J. Biol. Chem., 110, 589 (1955).
14. Wunderly C., Die Papierelektrophorese, Sauerländer, Aarau, 1954.

Оригинальные работы

15. Abrahamson H. A., Ann. Allergy, 5, 19 (1947).
16. Adams M. E., Karon M. L., Reeves R. E., J. Am. Chem. Soc., 73, 2350 (1951).
17. Антонович Е. Г., Гаврилов Н. И., ЖОХ, 17, 763 (1941).
18. Балабуха-Попцова В. С., Гаврилов Н. И., Bull. Soc. Chim., 5, 5, 978 (1938).
19. Балабуха-Попцова В. С., Гаврилов Н. И., Рикалёва А. М., Biochem. Z., 283, 62 (1935).
20. Biserte G., Biochem. Biophys. Acta, 4, 416 (1950).
21. Consden N., Gordon A. H., Martin A. J. P., Biochem. J., 40, 33 (1960).
22. Consden N., Gordon A. H., Martin A. J. P., Synge R. L. M., Biochem. J., 41, 596 (1947).
23. Durrum L. E., J. Am. Chem. Soc., 73, 4875 (1951).
24. Flodin P., Porath J., Biochem. Biophys. Acta, 13, 175 (1954).
25. Gardell S., Gordon A. H., Aqvist S., Acta Chem. Scand., 4, 907 (1950).
26. Гаврилов Н. И., Парадашвили А. И., Bull. Soc. Chim., 5, № 5, 973 (1938).
27. Gebauer-Fuelnegg E., Kendall A. I., Ber., 54, 1067 (1931).
28. Gordon A. H., Keil B., Šebesta K., Nature, 164, 418 (1949).
29. Gordon A. H., Keil B., Šebesta K., Knessl O., Šorm F., Coll. Czech. Chem. Communs, 15, 1 (1950).
30. Gordon A. H., Martin A. J. R., Synge P. L. M., Biochem. J., 35, 1369 (1941).
31. Gordon A. H., Martin A. J. P., Synge R. L. M., Biochem. J., 37, 92 (1943).
32. Gordon A. H., Reichard P., Biochem. J., 48, 569 (1951).
33. Gregor H. P., Sollner K., J. Phys. Chem., 50, 98 (1946).
34. Gutfreund H., Biochem. J., 37, 186 (1943).
35. Хроматография на бумаге под редакцией Хайса И. М. и Мацека, ИЛ, М., 1962.
36. Haglund H., Tiselius A., Acta Chem. Scand., 4, 957 (1950).
37. Haugaard G., Kroner T. D., J. Am. Chem. Soc., 70, 2135 (1948).
38. Holdsworth E. S., Nature, 171, 146 (1953).
39. Homolka J., Chem. listy, 47, 278 (1953).
40. Irving G. W., Dyer H. M., DuVigneaud V., J. Am. Chem. Soc., 63, 503 (1941).
41. Jílek J., Chem. listy, 52, 1833 (1958).

42. Kirkwood J. G., J. Chem. Phys., **9**, 878 (1941).
43. Krejci L. E., Stock A. H., J. Biol. Chem., **142**, 785 (1942).
44. Kunkel H., Slater R., J. Clin. Investig., **31**, 677 (1952).
45. Kunkel H., Tiselius A., J. Gen. Physiol., **35**, 89 (1951).
46. Macheboeuf M. A., Compt. Rend. Soc. Biol., **135**, 1241 (1941).
47. Manegold E., Kalauch K., Kolloid Z., **86**, 313 (1939).
48. McDonald H. J., Urbin M. C., Williamson B., J. Am. Chem. Soc., **73**, 1893 (1951).
49. Mikeš O., Chem. listy, **51**, 138 (1957); Coll. Czech. Chem. Communs., **22**, 831 (1957).
50. Mikeš O., Vaněček J., Meloun B., Keil B., Kostka V., Kára J., Chem. listy, **51**, 1562 (1957).
51. Penniston Q. P., Agar H. D., McCarthy J. L., Anal. Chem., **23**, 994 (1951).
52. Porath J., Biochim. Biophys. Acta, **22**, 151 (1956).
53. Prusík Z., Keil B., Coll. Czech. Chem. Communs., **25**, 2049 (1960).
54. Roy D. K., Ann. Biochem. Exptl. Med., **3**, № 1, 39 (1943).
55. Sanger F., Tuppy H., Biochem. J., **49**, 463 (1951).
56. Slavík K., Matoulkova V., Chem. listy, **47**, 1516 (1953).
57. Smellie R. M. S., Davidson J. N., Biochem. J., **49**, XV (1951).
58. Smithies O., Poulik M. D., Nature, **177**, 1033 (1956).
59. Sperber E., J. Biol. Chem., **166**, 75 (1946).
60. Spiegler K. S., Coryell C. D., Science, **113**, 546 (1951).
61. Spies J. R., Coulson E. J. et al., J. Am. Chem. Soc., **66**, 748 (1944).
62 Stamberger P., Schmidt E., англ. пат. 505752, 505753.
63. Strain H. H., J. Am. Chem. Soc., **61**, 1292 (1939).
64. Strain H. H., Sullivan J. C., Anal. Chem., **23**, 816 (1951).
65. Svensson H., Arkiv. kemi, mineral. geol., **22A**, № 10 (1946).
66. Svensson H., Brattsten L., Arkiv kemi, miner. geol., **1**, 401 (1949).
67. Šorm F., Keil B., Chem. listy, **45**, 278 (1951).
68. Šorm F., Mikeš O., Coll. Czech. Chem. Communs., **15**, 288 (1950).
69. Šorm F., Šormova Z., Šebestova P., Matějovska V., Chem. listy, **46**, 468 (1952).
70. Taylor S. P., DuVigneaud V., Kunkel H. G., J. Biol. Chem., **205**, 45 (1953).
71. Taylor T. C., Keresztesy J. C., Ind. Eng. Chem., **28**, 502 (1936).
72. Theorell H., Biochem. Z., **275**, 1 (1934).
73. Theorell H., Biochem. Z., **278**, 291 (1935).
74. Tiselius A., Kolloid Z., **85**, 129 (1938).
75. Tiselius A., Trans. Faraday Soc., **33**, 524 (1937).
76. Vaněček J., Meloun B., Šorm F., Chem. listy, **51**, 1367 (1957); Coll. Czech. Chem. Communs., **23**, 514 (1958).
77. Williams R. R., Truesdail J. H., J. Am. Chem. Soc., **53**, 4171 (1931).
78. Williams R. R., Waterman R. E., Proc. Soc. Exptl. Biol. Med., **27**, 56 (1930).
79. Zittle C. A., Harris T. N., J Biol. Chem., **142**, 823 (1942).

ГЛАВА **XX**

Хроматография на ионитах

Б. КЕЙЛ

1. СВОЙСТВА ИОНИТОВ

Иониты (*ионообменники*) представляют собой нерастворимые высокомолекулярные соединения, содержащие способные к ионизации функциональные группы и дающие с ионами противоположного заряда нерастворимые соли. Уже давно известны *неорганические иониты*, применяющиеся, например, для смягчения воды. Но только с появлением синтетических *органических ионитов* процессы ионного обмена стали широко использовать в аналитической и препаративной химии и даже в химической технологии. В настоящей главе рассматриваются лишь те аспекты ионообменной хроматографии, которые имеют прямое отношение к лабораторной технике органической химии. Принципы ионного обмена и его применение детально рассмотрены в обзорных статьях и книгах [1—16].

В зависимости от характера ионизирующихся групп иониты подразделяют на *катиониты* и *аниониты*. Катиониты являются поливалентными нерастворимыми кислотами, образующими нерастворимые соли с катионами или обменивающими один катион на другой. Аниониты представляют собой органические поливалентные основания, связывающие анионы. В упрощенной форме процессы ионного обмена можно выразить следующим образом:

$$\text{Катионит}-SO_3^-H^+ + NH_4^+ \longrightarrow \text{Катионит}-SO_3^-NH_4^+ + H^+$$

$$\text{Катионит}-SO_3^-NH_4^+ + Na^+ \longrightarrow \text{Катионит}-SO_3^-Na^+ + NH_4^+$$

$$\text{Анионит}-NH_3^+OH^- + CH_3COO^- \longrightarrow \text{Анионит}-NH_3^+CH_3COO^- + OH^-$$

$$\text{Анионит}-NH_3^+CH_3COO^- + H^+Cl^- \longrightarrow \text{Анионит}-NH_3^+Cl^- + CH_3COO^-H^+$$

В качестве ионизирующихся групп катиониты могут иметь ароматические сульфогруппы, фосфатные, карбоксильные группы или ароматический гидроксил. Если в катионите присутствуют только однотипные ионизирующиеся группы, то говорят о монофункциональных катионитах. По большей части в настоящее время производят сильнокислые катиониты с сульфогруппами в качестве функциональных или слабокислые катиониты с карбоксильными группами. Если в катионите присутствуют ионизирующиеся группы нескольких типов (полифункциональные катиониты), то это не всегда сказывается благоприятно на процессе разделения при хроматографии. В настоящее время наиболее широко применяют *монофункциональные иониты*. Монофункциональные аниониты содержат либо группировки четвертичных аммониевых оснований (сильноосновные), либо первичные или замещенные аминогруппы (слабоосновные).

Способность ионита связывать ионы с противоположным знаком зависит от числа ионизирующихся групп. *Емкость ионитов* обычно и выражают в виде числа миллиэквивалентов на 1 *г* сухого или на 1 *мл* влажного ионита.

Молекулы ионитов образуют в пространстве трехмерную сетку. Например, в случае катионита дауэкс 50 структура молекулы образована цепями сульфированного полистирола, соединенными поперечными мостиками дивинилбензола:

$CH{=}CH_2$ (бензольное кольцо) — Стирол; $CH{=}CH_2$ / $CH{=}CH_2$ (бензольное кольцо) — Дивинилбензол

Стирол + Дивинилбензол $\xrightarrow{+SO_3H}$

$-CH_2-CH-CH_2-CH-CH_2-CH-$

$-CH_2-CH-CH_2-CH-CH_2-CH-CH_2-CH-$

SO_3H

$-CH_2-CH-CH_2$

$CH-CH_2-$

SO_3H

При большом количестве дивинилбензола, взятом для поликонденсации, образуется более «густое» молекулярное сито, а ионизированные группы внутри такого сита могут оказаться недоступными для больших молекул электролитов. Поэтому *степень сшивания* является одной из важных характеристик ионитов. В случае продажных ионитов степень сшивания характеризуют специальными обозначениями. Например, в случае ионитов типа дауэкс обозначения ×2, ×4, ×8 и т. д. означают процентное содержание дивинилбензола. Дауэкс 50 ×1 содержит ионит с относительно низкой степенью сшивания; следовательно, он пригоден для хроматографии как больших, так и небольших молекул. На дауэксе 50×16 компоненты с высоким молекулярным весом не задерживаются — этот ионит избирательно связывает небольшие молекулы. При увеличении степени сшивания ионита ионы в него проникают труднее, равновесие устанавливается медленнее, избирательность повышается, а способность связывать большие ионы уменьшается. Вместе с тем повышается механическая прочность ионита и уменьшается степень его набухания в воде, благодаря чему повышается относительная емкость влажного ионита, отнесенная к сухому весу.

Таблица 52

Величина зериеия ионитов

Продажное обозначение, меш	Диаметр зерна, *мм*
400	0,038
200—400	0,074—0,038
100—200	0,149—0,074
50—100	0,297—0,149
20—50	0,840—0,297

Скорость установления равновесия при хроматографии на ионите в значительной мере зависит также от *размеров его частиц*. Равновесие устанавливается быстрее в случае относительно небольших частиц, но

вместе с тем на них сильнее проявляется нежелательная адсорбция, которая изменяет форму зон разделяемых веществ. Зернение ионитов определяют при помощи *сит* (см. табл. 52).

Когда катионит находится в форме свободной кислоты, говорят, что он существует в Н-*форме*, а когда он насыщен катионами (например, ионами натрия), говорят о Na-*форме* катионита. Аналогично аниониты со свободными четвертичными основаниями называют анионитами в ОН-*форме*, а аниониты со связанными ионами Cl^- или CH_3COO^- — анионитами в Cl-*форме* или в *ацетатной форме*.

Степень связывания различных ионов ионитами в водных растворах можно оценить при помощи следующего правила. В случае катионитов

Таблица 53

Синтетические иониты

Характеристика ионита	Функциональная группа	Область pH	Продажное обозначение	Емкость влажной смолы, *мэкв/мл*
Сильнокислый катионит	$-SO_3H$ (ароматическая)	1—14	Амберлит IR-120	1,9
			Амберлит CG-120	
			Дауэкс 50	1,8 (×8)
			Церолит 225	3,7 (×2)
			Пермутит Q	2,0
	$-SO_3H$ (ароматическая) + $-COOH$		Цеокарб	0,8
	$-SO_3H$ (ароматическая) + $-OH$ (фенольный)		Цеорекс	1,2
			Дуолит С	1,2
Слабокислый катионит	$-COOH$	7—14	Амберлит IRC-50	3,5
			Амберлит XE-64	3,5
			Церолит 225	6,6
Сильноосновной анионит	Четвертичное основание	0—12	Амберлит IRA-400	1,0
			Амберлит IRA-401	0,8
			Амберлит IRA-410	1,2
			Амберлит IRA-411	0,7
			Дауэкс 1	1,4 (×8)
			Дауэкс 2	1,4 (×8)
			Церолит FF	1,5
			Деацидит	3,0
Слабоосновной анионит	Полиамин	0—7	Амберлит IR4-B	3,0
			Амберлит IR-45	2,0
			Дауэкс 3	2,5
			Церолит G	
			Церолит H	1,5 (×2)
			Дуолит А	2,2
Смешанный анионит + катионит		0—14	Амберлит MB-1	0,4
			Амберлит MB-2	0,5
			Амберлит MB-3	0,5
			Биодеминролит	

сродство возрастает с увеличением валентности иона или при данной валентности с повышением его атомного (молекулярного) веса. В случае анионитов сродство прямо пропорционально силе или основности кислот. Физико-химическая теория хроматографического равновесия на ионитах подробно рассмотрена в работах [25, 41, 68, 69, 82, 90, 110, 111].

Применяемые в настоящее время иониты получают либо из *полностью синтетических материалов*, либо из *природных высокомолекулярных веществ*. Сводка наиболее часто используемых синтетических ионитов приведена в табл. 53. Из природных веществ в настоящее время шире других используются модифицированные целлюлозы [103]. Действуя на целлюлозу 2-хлортриэтиламином, получают диэтиламиноэтил-(ДЭАЭ)-целлюлозу, действием триэтиламина и эпихлоргидрина получают так называемую ЭКТЭОЛА-целлюлозу. При действии хлоруксусной кислоты на целлюлозу образуется слабокислый катионит карбоксиметил-(КМ)-целлюлоза, а хлорокисью фосфора — фосфорилированное производное целлюлозы (Р-целлюлоза) (см. табл. 54). Аналогичным образом были получены различные иониты на основе сефадекса (см. гл. IX,7).

Иониты вырабатываются не только в порошкообразной форме, но и в виде ионообменных мембран или ионообменной бумаги (бумага, импрегнированная ионитами), которые, однако, пока еще не нашли широкого распространения [78].

Иониты используют не только для хроматографического разделения смесей органических веществ, но они находят широкое применение и для процессов деионизации как в лабораторном, так и в промышленном масштабе. *Смешанные иониты* (например, амберлит МВ) удаляют из растворов одновременно катионы и анионы. Деионизирующая батарея, состоящая из таких ионитов, может быть использована для получения «дистиллированной» воды, которая по чистоте обычно превосходит воду, полученную перегонкой. В промышленности деионизацию применяют не только для смягчения воды, но и в других технологических операциях, например для обессоливания мелассы в сахарном производстве и т. д. Деионизацию можно использовать также и для концентрирования редких металлов из очень разбавленных растворов. Используя соответствующий ионит, можно улавливать ионы селективно. Способность ионитов задерживать молекулы определенной величины, обусловленную различной степенью сшивания, используют для отделения ионизированных молекул на основе их молекулярных весов. Наконец, в виде высокомолекулярных кислот или оснований иониты могут найти применение в качестве катализаторов, например при этерификации, дегидрировании спиртов, образовании ацеталей, гидролизе и алкоголизе.

2. ПОДГОТОВКА ИОНИТОВ ДЛЯ ХРОМАТОГРАФИИ НА КОЛОНКАХ

2.1. Выбор ионитов по степени сшивания и зернению

В предыдущем разделе было отмечено, что степень сшивания оказывает решающее влияние на процесс разделения веществ на ионитах. Так, на дауэксе 50×8 или ×16 можно разделить аминокислоты, тогда как высшие пептиды и белки проходят через такую колонку без задержки Высшие пептиды (но не высокомолекулярные белки) разделяются удовлетвори-

тельно на дауэксе 50×2 или ×4. Как правило, степень сшивания ионита должна быть тем ниже, чем выше молекулярный вес разделяемых веществ.

Размер и форма зерен ионита оказывают значительное влияние на адсорбцию и на механические свойства столбца ионита в колонке. Ионит тонкого зернения имеет большее количество доступных функциональных групп; поэтому он менее селективно задерживает вещества в зависимости от их молекулярного веса.

Форма зерен ионита зависит от способа его приготовления. Иониты, полученные помолом, имеют зерна с неправильной поверхностью с острыми гранями, что повышает нежелательную молекулярную адсорбцию. Гораздо более выгодны иониты, приготовленные полимеризацией в эмульсии, в результате которой образуются зерна заданной величины с правильной сферической поверхностью.

От степени зернения зависит также сопротивление, оказываемое столбцом ионита току жидкости. Чем мельче зерна, тем больше будет сопротивление. Поэтому иониты в виде очень тонкого порошка применяют относительно редко, так как они оказывают большое сопротивление току жидкости через колонку. Обычно разброс зернения не должен превышать 100% от среднего размера зерна.

2.2. Приготовление ионитов с заданной величиной зерен

В лаборатории ионит *требуемого зернения* можно приготовить размолом крупнозернистого ионита либо в металлических мельницах во влажном состоянии, либо в обычных типах мельниц для сухих порошкообразных материалов. От регулировки зазора мельницы зависит степень измельчения

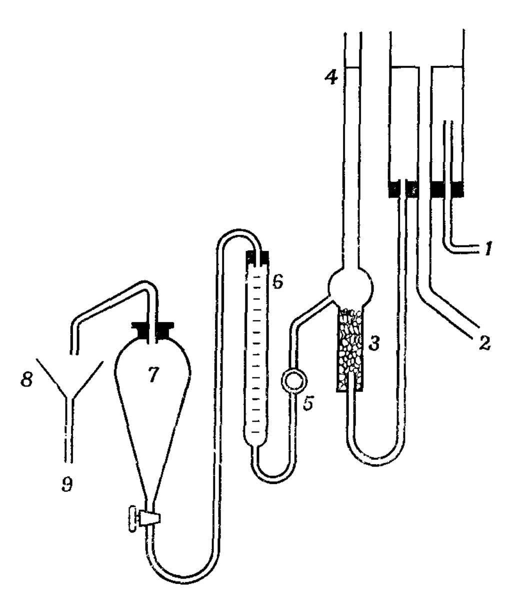


Рис. 490. Схема прибора для фракционирования ионитов седиментацией.

1 — подвод воды; 2 — слив воды; 3 — фильтр из стеклянной ваты; 4 — трубка для отделения пузырьков; 5 — игольчатый вентиль для регулировки скорости тока воды; 6 — расходомер; 7 — делительная воронка с суспензией ионита; 8 — воронка; 9 — слив в сосуд для седиментации.

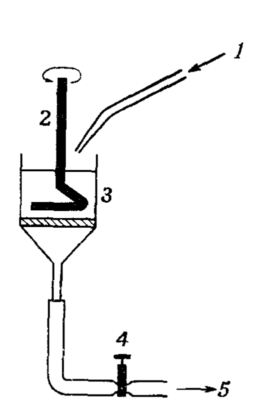


Рис. 491. Воронка для регенерации ионитов.

1 — подвод жидкости; 2 — мешалка; 3 — воронка с пористым фильтром; 4 — зажим с вакуумным шлангом; 5 — отвод к водоструйному насосу.

ионита. Целесообразно провести вначале грубый размол, отделить зерна требуемой величины, а более крупный материал вновь пустить в мельницу. Процесс измельчения нередко приводит к загрязнению ионита кусочками металла и сопровождается перегревом и деформацией зерен. Металлические детали мельницы корродируют от контакта с ионитом.

Фракционирование ионита по размеру зерен можно осуществить *при помощи* сит или посредством *седиментации*. Просеивание ионита через набор сит можно осуществить механически или вручную, в сухом виде или в токе воды. Необходимо помнить, что размер зерен, полученных просеиванием сухого ионита через какое-либо сито, увеличивается после набухания. В литературе степень зернения обычно относят к набухшему иониту.

Очень точное отделение требуемой фракции ионита достигается седиментацией в токе воды [56, 93]. Схема применяемого для этой цели прибора показана на рис. 490. Воду * освобождают от пузырьков воздуха пропусканием через стеклянную вату; суспензию ионита промывают током воды в делительной воронке. Мелкие частицы при этом уносятся током воды и собираются в сосуде для седиментации. При постепенном повышении скорости тока воды из делительной воронки удаляют все более крупные зерна. При наличии микронасоса (см. разд. 4.1) аппаратура упрощается и сводится лишь к делительной воронке, водосливу и сосуду для седиментации.

2.3. Регенерация ионитов

Перед наполнением колонки ионообменник очищают от посторонних ионов и переводят в требуемую форму. Для этого его попеременно промывают 1—4 н. HCl и 1 н. NaOH, отмывая каждый раз ионы Cl^- или Na^+ дистиллированной водой. Очень удобным устройством для промывания является прибор, показанный на рис. 491. После очистки ионит тщательно промывают водой и стабилизируют буферным раствором. По окончании процесса разделения использованный ионит регенерируют таким же образом. Сильноосновные аниониты связывают двуокись углерода из воздуха, поэтому их переводят в OH-форму. Вся подготовительная работа в этом случае должна быть выполнена без доступа двуокиси углерода. Воду для промывания следует предварительно прокипятить, а колонку необходимо предохранять от контакта с воздухом.

Слабые иониты в солевой форме никогда нельзя отмывать до нейтрального pH. Связанный ион непрерывно диссоциирует и способствует уже в незначительной концентрации изменению pH. В случае слабого катионита в Na-форме pH при промывании водой всегда выше, у слабого анионита в Cl-форме — всегда ниже нейтрального.

Модификации целлюлозы еще стабильны при pH 4, при более кислом pH они разрушаются. Их регенерируют 1 н. NaOH, уксусной кислотой и водой и промывают растворами нейтральных солей (NaCl) высокой концентрации в щелочной среде с последующим промыванием водой (в случае ДЭАЭ-целлюлозы) или уксусной кислотой и водой (в случае КМ-целлюлозы).

---

* Рекомендуется использовать дистиллированную воду ввиду того, что водопроводная вода содержит примеси, которые поглощаются ионообменниками.— *Прим. перев.*

3. КОЛОНКИ ДЛЯ ИОНООБМЕННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

На рис. 492 показаны два типа колонок, предназначенных для *ионообменной хроматографии*. Первая колонка снабжена стеклянным фильтром, капиллярным краном и имеет нормальный конический шлиф наверху. Вторая колонка имеет рубашку для термостатирования, снизу она сужается в капилляр с внутренним диаметром 1 *мм* для присоединения полиэтиленовой или тефлоновой капиллярной трубки, служащей для отвода буферного раствора; сверху колонка снабжена сферическим шлифом. В первую колонку буферный раствор подают сбоку через насадку, которая имеет капиллярный кран с расширенной сверху трубкой, предназначенной для выпуска воздуха при заполнении колонки или для ввода

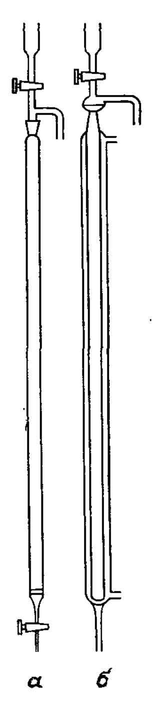


Рис. 492. Колонки для ионообменной хроматографии.

а — без рубашки с коническим шлифом; *б* — с термостатирующей рубашкой и сферическим шлифом.

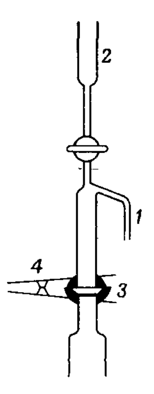


Рис. 493. Подача буферного раствора на колонку.

1 — подвод буфера; *2* — кран с расширенной сверху трубкой для удаления воздуха; *3* — сферический шлиф; *4* — металлический зажим.

хроматографируемого образца. На рис. 493 показана колонка со сферическим шлифом. Такой шлиф никогда не заедает и обеспечивает достаточную гибкость соединения. В случае внезапного повышения давления сферический шлиф немного приоткрывается и давление сбрасывается.

Для колонок с небольшим диаметром (до 4 *мм*) вместо фильтра можно использовать комочек ваты. Однако чаще впаивают пористое стекло или вставляют кусочек тефлона, который более устойчив к щелочам, чем пористое стекло.

Так как колонку для ионообменной хроматографии обычно присоединяют к коллектору фракций или к установке для непрерывной регистрации, целесообразно придавать ей форму, показанную на рис. 492, *б*. Для отвода элюата удобно присоединить к выходному отверстию колонки капиллярные трубки из синтетических материалов (тефлона, полиэтилена, поливинил-

хлорида и т. д.) с внутренним диаметром 0,7—1 *мм*. При прохождении через такую трубку жидкости не смешиваются, имеют строго ламинарный ток и их можно подавать на расстояния в десятки метров. К капиллярной трубке в любом месте можно присоединить кран или магнитный клапан (см. разд. 4.2).

3.1. Выбор размеров колонки

При ионообменной хроматографии отношение количества носителя к образцу обычно бывает более высоким, чем при адсорбционной хроматографии. Так, например, для разделения аминокислот используют при навеске 1 *мг* колонки с внутренним диаметром 0,9 *см* и высотой 150 *см*, что соответствует соотношению адсорбента к иониту, равному 1 : 100 000. При препаративном разделении это соотношение колеблется приблизительно в пределах от 1 : 400 до 1 : 4000. Внутренний диаметр колонки следует выбрать с таким расчетом, чтобы его отношение к высоте составляло приблизительно от 1 : 50 до 1 : 100. Для разделения сильноосновных веществ на сильнокислом катионите иногда выгодно это соотношение уменьшить до 1 : 15. Благодаря изменению pH или при использовании некоторых буферных систем столб ионита может сильно набухать. Поэтому в колонке над столбцом ионита всегда оставляют достаточное свободное пространство, которое заполняется буферным раствором.

Для модифицированной целлюлозы обычно используют колонки с большим внутренним диаметром.

3.2. Наполнение колонки ионитом

Перед началом работы колонку необходимо укрепить в вертикальном положении и наполнить на две трети буферным раствором. Ионит, предназначенный для наполнения колонки, размешивают несколько раз с соответствующим буферным раствором, оставляют стоять на непродолжительное время, после чего надосадочную жидкость сливают. Ионит должен оседать быстро, а надосадочная жидкость должна быть прозрачной. Если ионит оседает медленно или надосадочная жидкость остается мутной, то операцию отмучивания необходимо повторять до тех пор, пока не будет достигнута однородность зернения ионита. Ионообменники, обработанные посредством седиментации в токе жидкости [56, 93], уже не требуют такой подготовки.

Для заполнения колонки ионит суспендируют в буферном растворе и суспензию наливают в колонку при открытом нижнем кране. В столбике ионита не должны образовываться пузырьки воздуха. Обычно колонку заполняют в три или четыре приема. Для однородного ионита обычно граница между «секциями» остается незаметной. Колонку можно заполнить также и непрерывным способом, присоединив к ней сверху трубку, которую снимают после окончания набивки колонки. При заполнении колонки не обязательно ждать, когда весь избыточный буферный раствор пройдет через колонку; его можно отсосать сверху, например при помощи шприца.

После заполнения колонку промывают буферным раствором до тех пор, пока pH элюата не достигнет требуемой величины.

Перед нанесением образца сначала отсасывают избыток буферного раствора через верх, остатку буферного раствора дают впитаться так, чтобы поверхность ионита оставалась влажной. Раствор образца приливают осторожно по стенке колонки. При нанесении образца используют насад-

ку (рис. 493) или шприц, снабженный на конце удлинительной трубкой. Образцу дают впитаться в столб ионита при открытом нижнем кране, стенки колонки над ионитом обмывают два или три раза небольшим количеством буферного раствора. Затем пространство над столбцом ионита осторожно заполняют буферным раствором и начинают элюирование.

4. ПРИНУДИТЕЛЬНОЕ ЭЛЮИРОВАНИЕ

4.1. Насосы

В простейшем случае подача буферного раствора на колонку осуществляется, как и при обычной хроматографии, при помощи резервуара с постоянной высотой уровня жидкости, причем скорость тока регулируется краном на выходе из колонки. Для ускорения тока буфера можно создать некоторое избыточное давление по способу, показанному на рис. 419, стр. 454. Более целесообразно использовать специальные *микронасосы*, позволяющие осуществить элюирование с постоянной регулируемой скоростью. Так, например, *поршневые насосы*, сконструированные в экспериментальных мастерских Чехословацкой Академии наук [67], позволяют регулировать скорость потока в диапазоне от 5 до 500 *мл/час* (рис. 494). Они имеют стеклянные клапаны или клапаны золотникового типа (нержавеющая сталь по тефлону) и снабжены специальным командным устройством, обеспечивающим автоматическую смену буферов и работу коллектора фракций (см. разд. 5.2 и 6). Насос поддерживает строго постоянный ток буфера при давлении несколько атмосфер.

По такому же принципу изготовлен шведский стеклянный насос фирмы ЛКБ. Насос из нержавеющей стали (фирма «Минипамп», США) является частью аппаратуры для автоматического анализа аминокислот (см. разд. 7.2).

4.2. Измерение скорости тока и меры предосторожности в случае аварии

При принудительном элюировании давление, создаваемое насосом, контролируют манометром, а скорость тока — *расходомером*.

Простая конструкция расходомера показана на рис. 495. Для измерения скорости элюата при помощи шприца в систему впускают пузырек воздуха и замеряют время его прохождения между двумя рисками. Измерительный капилляр имеет внутренний диаметр 0,5 *мм*; его калибруют измерением объема между рисками.

Манометр присоединяют к колонке через сосуд, наполненный инертной жидкостью (парафиновое масло). Обычно используют контактные манометры со шкалой до 5 *ат*. Когда давление поднимается выше этого предела, контакты манометра замыкаются, срабатывает электронное реле (рис. 497) и насос останавливается (рис. 496).

Кроме манометра и расходомера, в аппаратуру включают также ряд других контрольных элементов, например фотоэлементы, приборы для измерения электропроводности и т. д. Если во время работы произойдет авария (разрыв приводных трубок, возникновение неплотности стеклянных соединений, внезапное отключение электрического тока, остановка коллектора фракций), то контрольные элементы дадут сигнал электронному реле, которое остановит насос и в свою очередь передаст сигнал магнитному клапану, перекрывающему ток жидкости из колонки (рис. 498).

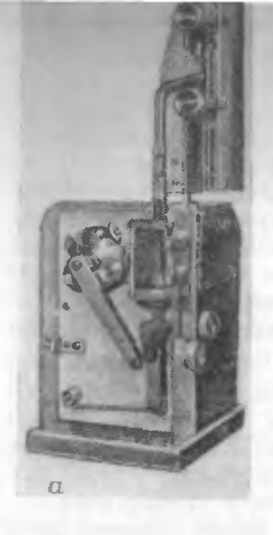




Рис. 494. Насосы со стеклянным (*а*) и золотниковым (*б*) клапанами [67] (экспериментальные мастерские ЧСАН).

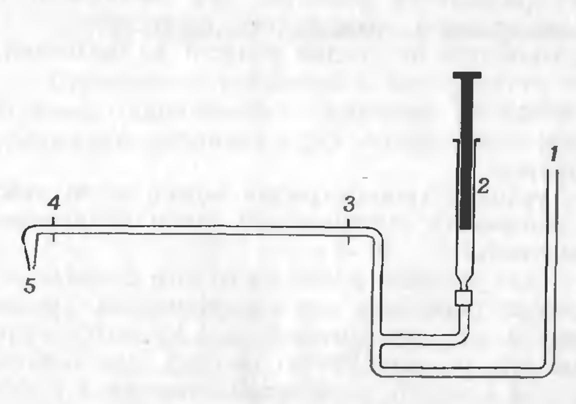


Рис. 495. Расходомер.

1 — подвод буфера; 2 — шприц; 3, 4 — измерительные риски; 5 — слив буфера.

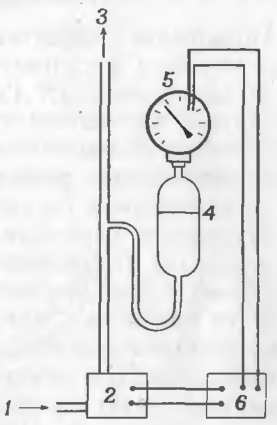


Рис. 496. Присоединение манометра.

1 — всасывающая трубка; 2 — иасос; 3—нагнетательная трубка для колонкн; 4 — сосуд с инертиой жидкостью (масло); 5 — манометр с коитактами; 6 — электронное реле.



Рис. 497. Электронное реле (экспернментальные мастерские ЧСАН).

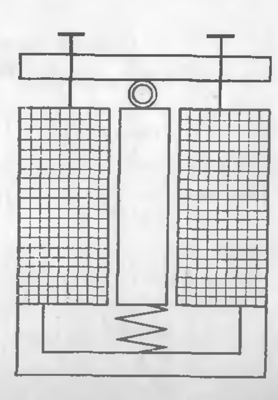


Рис. 498. Магиитный клапан.

4.3. Скорость элюирования

При хроматографировании на ионитах скорость элюирования обычно значительно меньше, чем при адсорбционной хроматографии. При препаративном разделении на синтетических ионитах объем буферного раствора, протекающего через колонку за 1 час, приблизительно равен 20—50% объема колонки. При хроматографии высокомолекулярных веществ на модифицированной целлюлозе скорость протекания элюата составляет приблизительно 5 *мл/час* на каждый *см*^{2} сечения колонки. Более медленное элюирование способствует установлению равновесия, благодаря чему происходит более четкое разделение.

5. БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ

5.1. Выбор буфера

Повышение эффективности разделения вещества при ионообменной хроматографии достигается, как правило, несколькими способами:

1) изменением pH (для катионитов от кислой области до щелочной, для анионитов наоборот);

2) повышением ионной силы;

3) изменением температуры;

4) изменением состава буферов.

Изменение перечисленных условий хроматографии можно вести либо *скачкообразно* (*ступенчатое градиентное элюирование*), либо *непрерывно* (*непрерывное градиентное элюирование*).

В то время как, например, для хроматографии на бумаге существуют определенные испытанные буферные смеси или для адсорбционной хроматографии известны элюотропные ряды растворителей, для хроматографии на ионитах трудно дать какую-либо универсальную пропись для выбора буферных растворов. Поэтому для каждого данного ионообменника и для каждой данной смеси хроматографируемых веществ необходимо подобрать оптимальные условия разделения эмпирическим путем.

Для синтетических катионитов и анионитов в качестве первого элюента обычно используют 0,01—0,05 *М* буфер, затем концентрацию постепенно повышают до 1—2 *М*. Выбор pH зависит от типа ионита (см. табл. 53 и 54). Так, на сильноосновных анионитах хорошо разделяются некоторые веще-

Таблица 54

Модифицированные целлюлозы

Обозначение ионитов	Исходная целлюлоза	Емкость, *мэкв/г*	Тип ионита
ДЭАЭ-SF	Солка-Флок SW-A	0,0—1,3	Анионит
ДЭАЭ-Pol	Полицел	0,1—0,9	
ЭКТЭОЛА	Солка-Флок SW-A	0,3	
КМ-W	Ватман	0,7	Катионит
КМ-SF	Солка-Флок BW	0,7	
P-W	Ватман	2×0,6	

ства кислого характера при градиентном элюировании с постепенным снижением pH. На модифицированной целлюлозе эффективному разделению способствует постепенное повышение молярности нейтральной соли без изменения pH. Эффективность разделения в большой мере зависит также и от состава буфера. Обычно на сильных катионитах достигается более четкое разделение при использовании буферов из неорганических солей по сравнению с органическими буферами. Для слабых ионитов эта разница менее заметна. Наличие ароматической компоненты в буфере (пиридин, коллидин) сильно подавляет адсорбцию.

При препаративной хроматографии на ионитах применяют летучие буферы, которые легко отгоняются с водой при упаривании элюата. Для приготовления таких буферов часто используют углекислый аммоний, который, однако, не имеет достаточной буферной емкости. Более выгодны соли муравьиной, уксусной и пропионовой кислот с пиридином или триметиламином. Уксуснокислый и муравьинокислый аммоний также достаточно легко удаляются в вакууме масляного насоса при 30—50°.

При работе с небольшими количествами летучие буферы можно упарить вместе с водой обдуванием с помощью вентилятора.

5.2. Ступенчатое градиентное элюирование

Ступенчатое градиентное элюирование можно использовать в случае колонок, наполненных сильными катионитами, которые способны сами сглаживать различия в pH, возникающие в результате ступенчатой смены

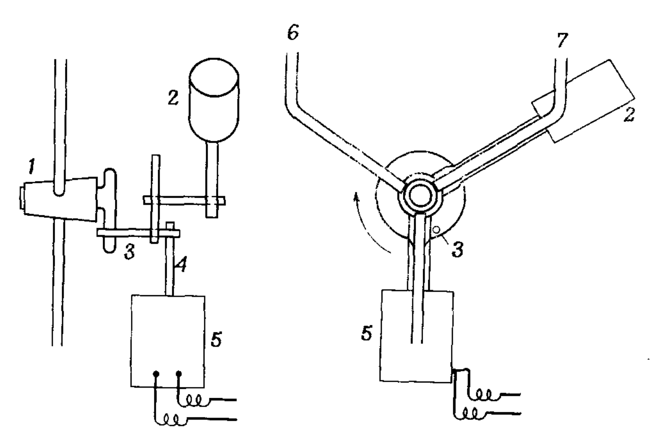


Рис. 499. Трехходовый управляемый кран.

1 — трехходовый стеклянный кран; *2* — противовес; *3* — ножка, поворачивающая кран; *4* — якорь с упором; *5* — соленоид; *6* — подвод буфера *II*; *7* — подвод буфера *I*.

буферов в верхних слоях колонки. В ряде случаев целесообразно комбинировать ступенчатую смену буферов с непрерывным градиентным элюированием, описанным в следующем разделе.

В самом простом случае смену буферов можно осуществить вручную. Однако поскольку процесс ионообменной хроматографии длится несколько часов, а иногда и несколько дней, ручной способ сопряжен с большими неудобствами. Поэтому были сконструированы вспомогательные *устройства для автоматической смены буферов*.

Устройство, показанное на рис. 499, позволяет осуществить автоматическую смену буфера только один раз. Оно состоит из трехходового крана *1* и противовеса *2*, который удерживается в определенном положении упором *4*. Если втянуть якорь с упором *4* в соленоид *5*, то противовес *2*, а с ним и рычажок *3* повернутся на 120°. Кран в результате этого из положения *7* перейдет в положение *6*. Управление краном можно осуществлять при помощи часового реле, связывающего соленоид с источником напряжения в 24 *в* [67].

Наиболее совершенным является шестиходовой кран, показанный на рис. 500 [67]. Он изготовлен из нержавеющей стали и тефлона и позволяет сменять шесть буферов. Управление краном также осуществляется через реле, работа которого может быть запрограммирована на несколько дней.

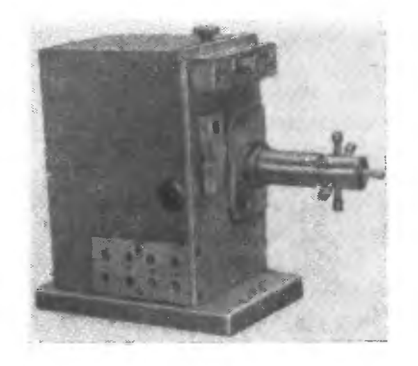


Рис. 500. Шестиходовой управляемый кран [67] (экспериментальные мастерские Чехословацкой Академии наук).

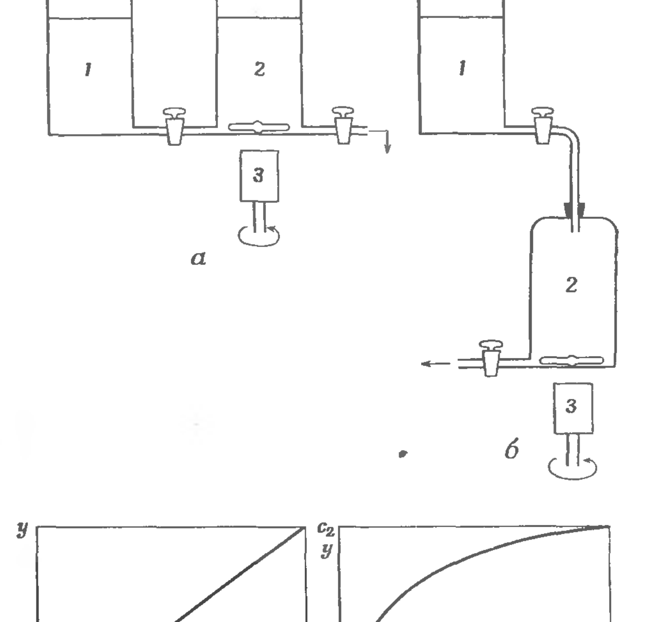


Рис. 501. Смесители для получения градиентных смесей.

а — для линейного градиента; *б* — для нелинейного градиента. *1* — буфер II; *2* — буфер I; *3* — магнитная мешалка. *x* — процентное содержание буфера II у выхода смесителя; *y* — концентрация смеси у выхода из смесителя; c_1 — начальная концентрация буфера I; c_2 — начальная концентрация буфера II.

5.3. Непрерывное градиентное элюирование

Плавное изменение ионной силы буфера или pH достигается различными способами [19, 27, 29, 32, 33, 43, 45, 46, 83, 92, 99, 102, 105, 120]. Из них мы отметим три основных:

1) жидкость находится в двух сообщающихся сосудах, расположенных на одном уровне; перемешивание осуществляют магнитной мешалкой (рис. 501, *а*);

2) объем жидкости в одном из сосудов поддерживают постоянным, а в другом сосуде уровень снижают (рис. 501, *б*);

3) градиент возникает за счет разницы в скорости нагнетания двух насосов.

Изменение концентрации в зависимости от объема может быть либо линейным, либо нелинейным (рис. 501, *в*). В большинстве случаев выгодно, чтобы pH или ионная сила буфера при элюировании непрерывно возрастали.

Конструкция смесителя, при помощи которого можно создать любой градиент, описана в работе [102]. Это устройство, получившее название

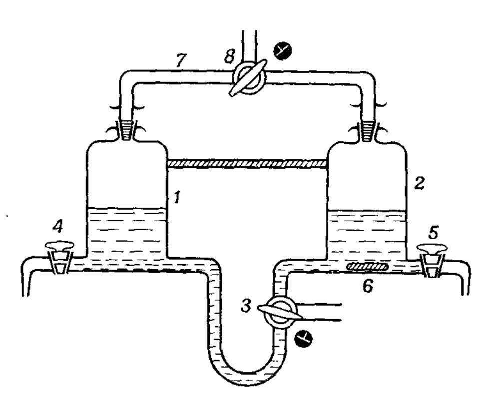


Рис. 502. Смеситель Шебеста и Шнейдера.

1 и *2* — сосуды с одинаковым диаметром, соединенные U-образной трубкой и краном *3*; *4* — вспомогательный кран; *5* — присоединение к насосу или к колонке; *6* — магнитная мешалка; *7*, *8* — это устройство присоединяется в случае применения сжатого воздуха.

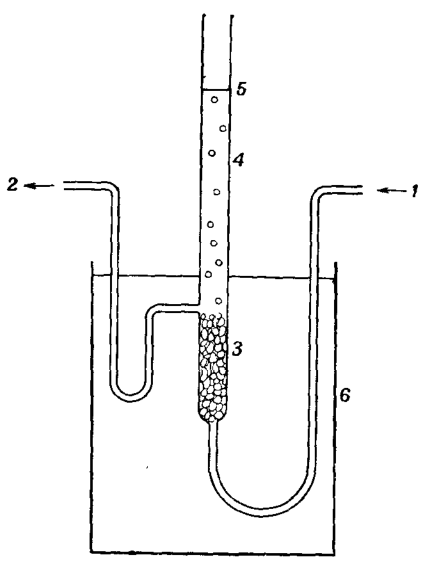


Рис. 503. Проточный дезаэратор.

1 — подвод буфера; *2* — отвод буфера к насосу; *3* — стеклянная вата; *4* — трубка для удаления пузырьков воздуха; *5* — уровень буфера; *6* — баня на 80—100°.

«вариград» *, состоит из девяти сосудов, соединенных системой кранов. Перемешивание во всех этих сосудах осуществляется от одного мотора. Этот аппарат оказался особенно пригодным при хроматографии на модифицированной целлюлозе. Однако он нашел применение также и при разделении веществ на синтетических ионитах.

Схема простого смесителя для создания линейного градиента показана на рис. 502 [113а].

5.4. Дезаэрирование буферных растворов

При изменении давления или при повышении температуры часто из буферного раствора начинают выделяться пузырьки растворенного воздуха. При элюировании несколькими литрами буфера это явление может привести к разрыву столбика ионита в колонке. Поэтому необходимо поглощенный воздух предварительно удалить. Для этого достаточно прокипятить буферный раствор и выдержать его под вакуумом водоструйного насоса в течение нескольких минут.

В случае разбавленных летучих буферов эта процедура, конечно, может сопровождаться изменением pH.

* От слов variable gradient.— *Прим. перев.*

Схема *проточного дезаэратора*, предложенного Спакманом [121], показана на рис. 503.

При работе на больших препаративных колонках остатки пузырьков можно улавливать при помощи слоя стеклянной ваты, помещаемой в колонку над ионитом. Время от времени скопившийся воздух выпускают через кран насадки колонки.

6. КОЛЛЕКТОР ФРАКЦИЙ

Если разделяемые вещества окрашены, то удается без особого труда следить за их продвижением и отбирать отдельные фракции. Однако в большинстве случаев хроматографируемые вещества бесцветны. Практика показала, что для количественной оценки процесса разделения необходимо непрерывно собирать большое количество (несколько сот) относительно небольших фракций (0,5—20 *мл*). Поскольку процесс хроматографирования часто длится непрерывно несколько дней, ясно, что проведение такой операции без автоматизированной аппаратуры было бы связано с большими трудностями. Поэтому были сконструированы *автоматические коллекторы фракций*. Поскольку применение автоматических сборников имеет большое значение не только для всех процессов разделения на колонках, т. е. для адсорбционной, распределительной и ионообменной хроматографии, но и вообще для автоматизации многих обычных лабораторных операций, ниже приведено детальное описание такого типа приборов.

Все коллекторы имеют в качестве основного элемента *круг*, который снабжен *отверстиями для пробирок*. Когда пробирка наполнится элюатом до заданного объема, круг поворачивается и элюат начинает стекать в следующую пробирку.

Во всех конструкциях автоматических коллекторов фракций наиболее ответственными деталями являются *устройства для вращения круга* и *для отбора точных объемов элюата*. Первый аппарат такого типа был предложен Штейном и Муром [122] (рис. 504).

Капля, вытекающая из колонки, прерывает луч света, направленный на фотоэлемент. Импульс, полученный фотоэлементом, переносится в счетчик. Когда через фотоячейку пройдет определенное число капель, счетчик через соответствующее реле приводит в движение мотор, который повернет круг с пробирками так, что под колонкой окажется пустая пробирка.

Наиболее распространены автоматические коллекторы, сконструированные по принципу отбора фракций по времени. Такой коллектор предполагает наличие строго постоянного тока элюата, для обеспечения которого необходим насос.

На рис. 505 показан коллектор фракций, рассчитанный на 144 пробирки объемом до 25 *мл* каждая. Он состоит из штатива, на котором можно закрепить хроматографическую колонку, и двух кругов из синтетического материала с тремя рядами дырок для пробирок. После заполнения всех 48 пробирок, помещающихся в первом ряду, специальное устройство обеспечивает наполнение второго ряда пробирок и т. д. Мотор коллектора питается током напряжением 24 *в* и управляется при помощи реле насоса. Коллектор может быть снабжен сифоном, фотоячейкой, подсчитывающей число капель (рис. 506), или устройством для препаративного разделения (рис. 507). В последнем случае применяются 96 сосудов по 250 *мл* или 24 сосуда по 1 *л* каждый.

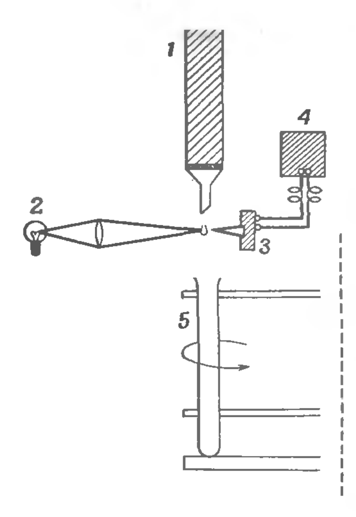


Рис. 504. Коллектор Штейна и Мура [122].

1 — хроматографическая колонка; *2* — источник света; *3* — фотоэлемент; *4* — счетчик капель; *5* — ряд пробирок в коллекторе.

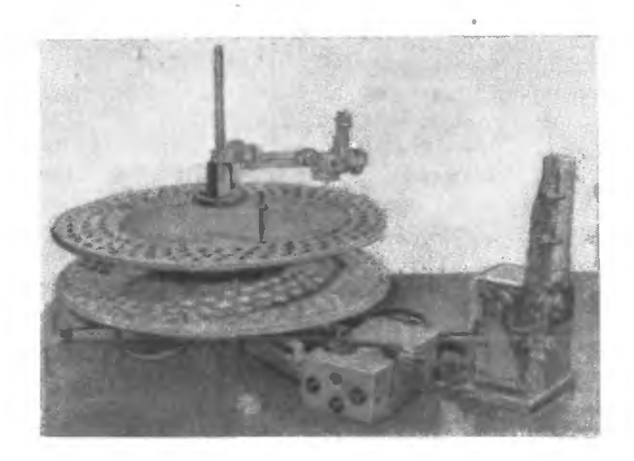
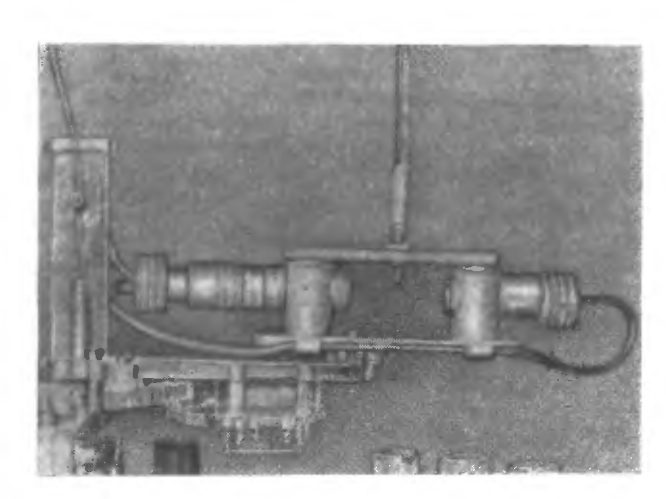


Рис. 505. Коллектор производства экспериментальных мастерских ЧСАН.

Рис. 506. Фотоячейка.



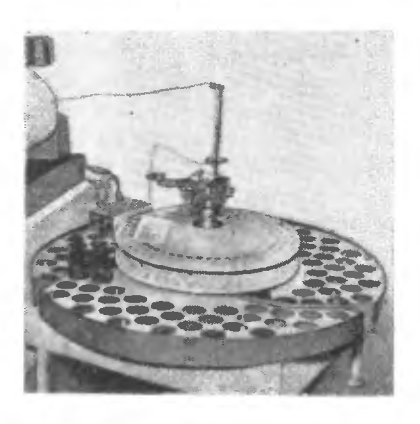
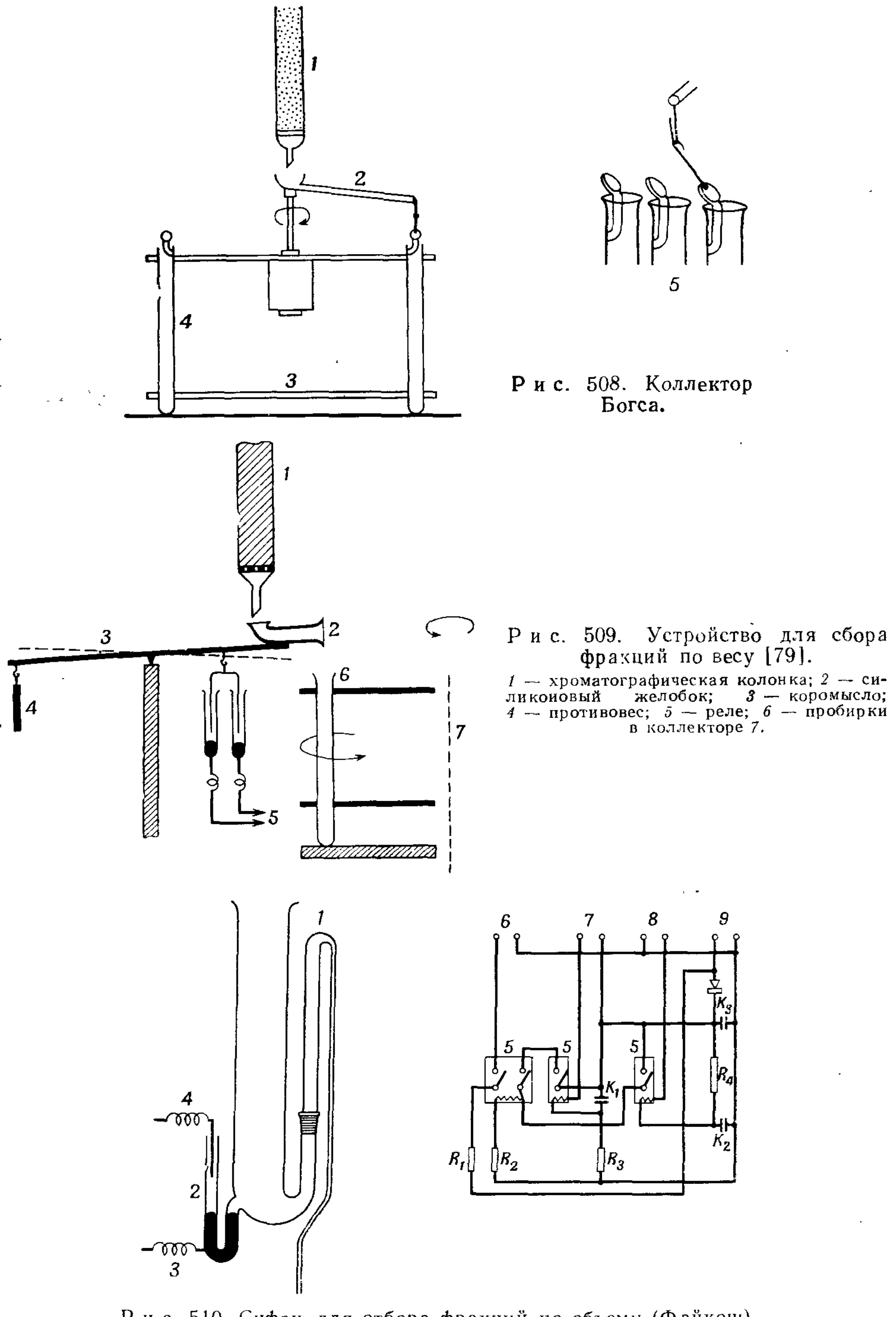


Рис. 507. Препаративная приставка к коллектору, изображенному на рис. 505.



Р и с. 508. Коллектор Богса.

Р и с. 509. Устройство для сбора фракций по весу [79].

1 — хроматографическая колонка; *2* — силиконовый желобок; *3* — коромысло; *4* — противовес; *5* — реле; *6* — пробирки в коллекторе *7*.

Р и с. 510. Сифон для отбора фракций по объему (Файкош).

1 — сливная трубка; *2* — ртутное переключающее устройство; *3* — вплавленный платиновый контакт; *4* — вложенный платиновый контакт; *5* — реле; R_1, R_2, R_3, R_4 — сопротивления; K_1, K_2, K_3 — конденсаторы; к клемме *6* присоединяется мотор (вращение коллектора); *7* — к прерывателю и контакту (остановка коллектора); *8* — к ртутному включающему устройству на сифоне; *9* — к источнику тока.

Этот коллектор отвечает всем требованиям для проведения хроматографии. Его главным преимуществом является то, что он управляется непосредственно от реле насоса без сложных электрических устройств.

К конструкциям, описанным выше, относятся приборы Голейшовского [64], Хоуга [65], Цуцкова [37] и Шредера [113]. Эдман [48] предложил механический вариант коллектора, в котором круг с пробирками поворачивается при помощи часового механизма. Богс и сотрудники [28] описали прибор, в котором элюат разливается по кругу при помощи специальной воронки, круг с пробирками в таком коллекторе не вращается (рис. 508). При этом предусмотрено простое приспособление, которое предотвращает попадание элюата в пространство между пробирками.

Аналогичное устройство для очень маленьких объемов фракций описано в работе [86]. Кроме этих приборов, имеются и другие конструкции для отбора фракций элюата по объему или по весу. Очень простое устройство, пригодное только для больших объемов фракций, предложили Эдельман и Мартин [47, 107]. Филлипс [104] описал прибор, позволяющий осуществить отбор фракций с очень большой точностью. Прибор состоит из двух дисков, изготовленных из алюминиевого сплава, которые подвешены на закрученной струне в сосуде с водой. Как только в пробирке соберется определенное количество элюата, она опускается, выходит из-под упора и круг поворачивается на одну пробирку. В настоящее время приборы этого типа практически не используются.

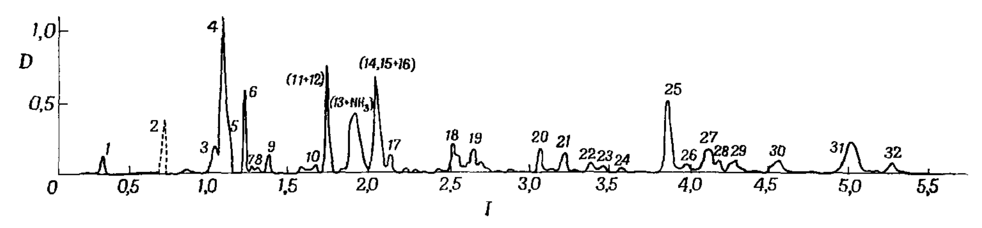
При отсутствии коллекторов вышеуказанных типов можно использовать импровизированную конструкцию, которая отбирает фракции элюата по весу [79] (рис. 509). На одной стороне коромысла находится парафиновая или силиконовая кювета, в которую поступает элюат, на другой — противовес. Как только содержимое пробирки становится тяжелее противовеса, коромысло с кюветой наклоняется, фракция стекает в пробирку и реле приводит в действие механизм вращения коллектора. Это устройство особенно пригодно для небольших объемов элюата (0,5—2 *мл*). Для работы с большими объемами элюатов Файкош [49] сконструировал сифон с ртутным контактом (рис. 510).

7. АНАЛИЗ ЭЛЮАТА

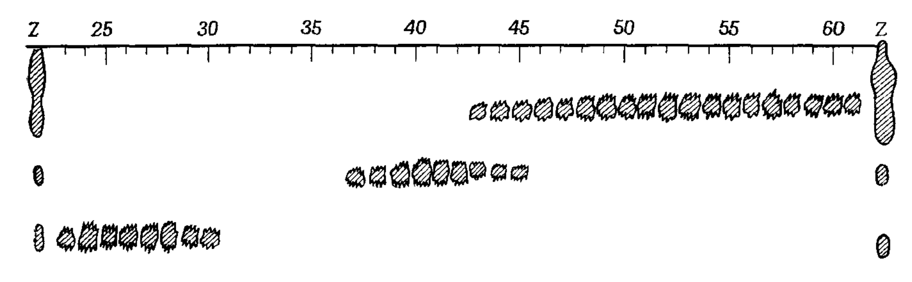
7.1. Анализ фракций

Для анализа фракций элюата можно использовать любые достаточно чувствительные аналитические методы, пригодные для серийной работы. В основном с этой целью в настоящее время используют *колориметрию* в видимой и ультрафиолетовой областях, *измерение радиоактивности, хроматографию на бумаге или электрофорез, тонкослойную хроматографию* и *биологические испытания*. Одним из наиболее быстрых способов анализа фракций является отбор аликвотов (5—20 *мкл*), которые наносят на бумагу и затем обнаруживают соответствующим реактивом (см., например, [85]).

Для колориметрического анализа большого числа фракций целесообразно использовать механические автоматические пипетки и автоматический отбор аликвотов. На рис. 511 представлены результаты колориметрического анализа фракций, полученных при разделении смеси пептидов на колонке, наполненной ионитом дауэкс 50×2. На рис. 512 изображены хроматограммы, полученные при проявлении аликвотных частей из каждой фракции. Последний способ анализа особенно выгоден в тех случаях, когда применяют летучие буферные растворы. В отличие от колориметри-



Р и с. 511. Колориметрический анализ фракций, полученных при разделении частичного гидролизата рибонуклеазы на колонке с ионитом дауэкс 50×2.



Р и с. 512. Анализ тех же фракций, что и на рис. 511, хроматографией на бумаге.

ческого метода он дает информацию не только о характере разделения, но и о составе или чистоте фракций и о других свойствах разделяемых веществ.

7.2. Анализ в потоке и регистрация

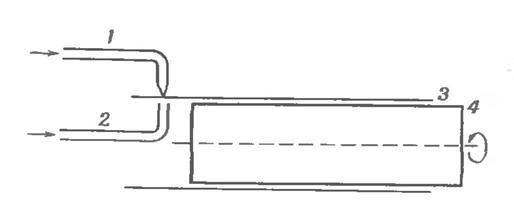
Поскольку аналитическая обработка сотен фракций, получающихся обычно при ионообменной хроматографии, является довольно трудоемкой операцией, эту работу полезно частично или полностью автоматизировать. На рис. 513 приведены основные схемы анализа в потоке.

По первой схеме (рис. 513, *а*) аналитическая ячейка монтируется непосредственно в месте выхода элюата из колонки. В случае окрашенных веществ ячейка представляет собой фотоэлемент, в случае веществ с характеристической абсорбцией в ультрафиолетовом свете — монохроматор с фотоумножителем (например, шведский прибор «Увикорд»), а в случае меченых веществ — счетчик Гейгера — Мюллера. Так как весь поток элюата проходит через ячейку, то некоторые неустойчивые вещества при этом могут разлагаться (в особенности при облучении ультрафиолетовым светом). По другой схеме (рис. 513, *б*) анализируемые бесцветные вещества должны сначала прореагировать с соответствующим колориметрическим реагентом, который впускают в элюат при помощи насоса. На этом принципе был разработан метод для полного автоматического анализа аминокислот в микроколичествах [121]. В большинстве случаев эта схема непригодна для препаративной работы.

По третьей и четвертой схеме (рис. 513, *в* и *г*) часть элюата отбирают от главного потока при помощи микронасоса и затем пропускают через аналитическую ячейку. Во втором случае отобранная аликвотная часть элюата сначала смешивается с соответствующим реагентом и затем колориметрируется.

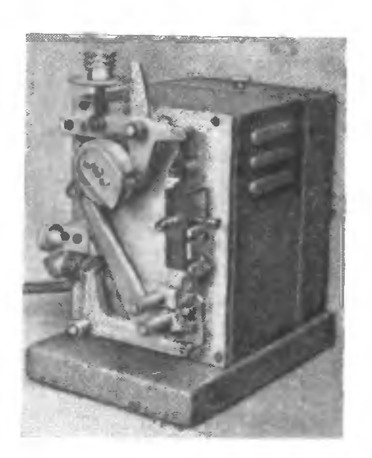
Р и с. 513. Непрерывный анализ элюата (анализ в потоке).

а — ячейка с регистрирующим устройством; *б* — ячейка с регистрирующим устройством при принудительном притоке реагентов [121]; *в* — ячейка с регистрацией части элюата, отбираемой насосом; *г* — ячейка с регистрацией части отбираемого элюата после принудительного смешивания с реактивом; *д* — отбор при помощи насоса части элюата на параллельный коллектор; *е* — отбор части элюата при помощи микронасоса на барабан [74]. *1* — насадка; *2* — самопишущий потенциометр; *3* — коллектор; *4* — насос для реагентов; *5* — резервуар для реагентов; *6* — микронасос; *7* — небольшой коллектор; *8* — вращающийся барабан.



Р и с. 514. Принцип работы контрольного барабана.

1 — подвод элюата; *2* — подвод сжатого воздуха; *3* — хроматографическая бумага, закрепленная на барабане; *4* — барабан, вращающийся с небольшой скоростью и управляемый часовым механизмом или мотором.



Р и с. 515. Микронасос с золотниковым разводом (экспериментальные мастерские ЧСАН).

В тех случаях, когда нет возможности осуществить анализ в потоке, можно воспользоваться схемой, показанной на рис. 513, *д*, в соответствии с которой часть элюата отбирают на втором коллекторе.

Наконец, если применяют летучие буферы или жидкости, упаривающиеся без остатка, то целесообразно использовать устройство, изображенное на рис. 513, *е*. Микронасос отсасывает небольшую часть элюата, которую наносят на хроматографическую бумагу, закрепленную на медленно вращающемся барабане (рис. 514) (примерно один оборот за 24 *час*). Жидкость, нанесенную на бумагу, высушивают струей воздуха. После полного оборота барабана бумагу вынимают и помещают в хроматографическую камеру для проявления соответствующим растворителем. Таким образом получают двумерную карту, на которой полностью отражается ход разделения на колонке. Еще более совершенны устройства с роторным микронасосом [74]. На рис. 515 показан микронасос, используемый для отбора элюата. Это насос золотникового типа с регулируемой скоростью в пределах от 20 *мкл* до 5 *мл/час* [67]. Оптимальная скорость нанесения жидкости на бумагу ватман № 3 составляет примерно 500 *мкл/час*.

8. ПРИМЕРЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИОНООБМЕННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Ионообменную хроматографию в настоящее время применяют настолько широко, что практически невозможно дать полный обзор ее практического использования. Текущие обзоры о применении ионообменной хроматографии появляются регулярно в приложении к журналу «Journal of Chro-

Таблица 55

Примеры применения ионообменной хроматографии

Разделяемые вещества	Литература
Алкалоиды	18, 31, 38, 39, 50, 54, 81, 95, 126, 130
Аминокислоты	57, 61, 63, 100, 121, 133
Белки	26, 36, 47, 55, 60, 62, 71, 88, 89, 96, 97, 103, 118, 119
Сахара	17, 76, 77, 80, 135
Фосфорилированные сахара	101
Метилированные сахара	87
Фенолы	114
Флавины	134
Четвертичные основания, холин, бетаин, креатин	23, 51, 115
Кетостероиды	84
Никотинамид	21
Нуклеиновые кислоты и нуклеотиды	22, 24, 34, 35, 70, 105, 109, 116, 128
Органические кислоты	40, 53, 72, 108, 112, 124
Пептиды	30, 44, 73, 75, 91, 94, 127, 131
Уроновые кислоты	20, 42
Витамины	52, 58, 59, 66, 98, 106, 123, 129, 132

matography» и в специальных номерах журнала «Analytical Chemistry». В табл. 55 приведены некоторые примеры применения ионообменной хроматографии для разделения природных органических веществ.

ЛИТЕРАТУРА

Обзорные работы

1. Austerweil G. V., L'Echange d'Ions et les Echangeurs, Ganthier-Villers, Paris, 1955.
2. Buchi J., J. Pharm. and Pharmacol., **8**. 369 (1956).
3. Calmon C., Kressman T. R., Ion Exchangers in Organic Chemistry and Biochemistry, Interscience, New York, 1957.
4. Фишер С., Кунин Р., в книге «Аналитическая химия полимеров», под ред. Клайна Г., стр. 458—490, ИЛ, М., 1963.
5. Kraus K. A., Ion Exchange, Wiley, New York, 1957.
6. Kunin R., Ion Exchange Resins, Wiley, New York, 1958.
7. Kunin R., Myers R. J., Ion Exchange Resins, Chapmann Hall, London, 1950.
8. Lederer E., Lederer M., Chromatography, Elsevier Publ. London, New York, 1957.
9. Mikeš O., V knize Labor. technika biochemie, Nakl. ČSAV, Praha, 1959.
10. Morries I. P., Lab. Practice, **5**, 92 (1956).
11. Nachod F. C., Ion Exchange, Theory and Application, Acad. Press, New York, 1949.
12. Nachod F. C., Schubert J., Ion Exchange Technology, Acad. Press, New York, 1956.
13. Осборн Г., Синтетические ионообменники, изд. «Мир», М., 1964.
14. Рябчиков Д. И., Химическая наука и промышленность, **1**, 554 (1956).
15. Salmon J. E., Hale D. K., Ion Exchange, Acad. Press, London, 1959.
16. Šmíd J. a kol., Měniče iontů, Stát. nakl. techn. literatury, Praha, 1954.

Оригинальные работы

17. Abrams A., Borsook H., J. Am. Chem. Soc., **75**, 6299 (1953).
18. Achor L. B., Geiling E. M., Anal. Chem., **26**, 1061 (1954).
19. Alm R. S., Williams R. J. P., Tiselius A., Acta Chem. Scand., **6**, 826 (1952).
20. Almendinger V. V., Dillman C. A., Beisel C. G., Food Technol., **8**, 86 (1954).
21. Anastasi A., Mecarelli E., Novacic L., Ind. Chim. Belge, **20**, Spec, No 468 (1955).
22. Andersen W., Dekker C. A., Todd A. R., J. Chem. Soc., **1952**, 2721.
23. Barber A., Chinnick C. C. T., Lincoln P. A., Analyst, **81**, 18 (1956).
24. Bendich A., Pahl H. B., Korngold G. C., Rosenkranz H. S., Fresco J. R., J. Am. Chem. Soc., **80**, 3949 (1958).
25. Beukenkamp J., Riemann W., Lindenbaum S., Anal. Chem., **26**, 505 (1954).
26. Boardman N. K., Partridge S. M., Nature, **141**, 208 (1953).
27. Bock R. M., Ling N.-S., Anal. Chem., **26**, 1543 (1954).
28. Boggs L. A., Cuendet L. S. et al., Anal. Chem., **24**, 1148 (1952).
29. Boman H. G., Biochim. Biophys. Acta, **16**, 245 (1955).
30. Brink N. G., Folkers K. et al., J. Am. Chem. Soc., **75**, 1949, 1952, 1955. 1960 (1953).
31. Buchi J., Furrer F., Arzneimittelforsch., **3**, 1 (1953).
32. Busch H., Hurlbert R. B., Potter V. R., J. Biol. Chem., **196**, 717 (1952).
33. Cherkin A., Martinez F. E., Dunn M. S., J. Am. Chem. Soc., **75**, 1244 (1953).
34. Cohn W. E., J. Am. Chem. Soc., **71**, 2275 (1949).
35. Cohn W. E., Carter C. E., J. Am. Chem. Soc., **72**, 2606 (1950).
36. Crampton C. F., Moore S., Stein W. H., Federat. Proc, **14**, 198 (1955).

37. Cuckow F. W., Harris R. J., Speed F. E., J. Soc. Chem. Ind., **68**, 208 (1949).
38. Czerl J. C., McLeod D. P., Moya F., McCurdy D. H., Arch. Intern. pharm., **109**, 99 (1957).
39. Daring S., Drug. Standards, **23**, 143 (1955).
40. Davies C. W., Hughes R., J. Sci. Food Agr., **5**, 200 (1954).
41. Davies C. W., Owen B. D. R., J. Chem. Soc., **1956**, 1681.
42. Derungs R., Denel H., Helv. Chim. Acta, **37**, 657 (1954).
43. Desreux V., Rec. trav. chim., **68**, 789 (1949).
44. Dixon H. B. F., Moore S. et al., Nature, **168**, 1044 (1951).
45. Donaldson K. O., Tulane V. J. Marshall L. M., Anal. Chem., **24**, 185 (1952).
46. Drake B., Arkiv Kemi, **8**, 1 (1955).
47. Edelman J., Martin R. V., Biochem. J., **50**, (1952).
48. Edman P., Acta Chem. Scand., **2**, 592 (1948).
49. Fajkoš J., Chem. listy, **47**, 630 (1953).
50. Florca V., Demetrescu E., Lucrazile Conf. nat. farm. Bucarest, 191 (1958).
51. Friedman S., McFarlane J. E. et al., Arch. Biochem. Biophys., **59**, 484 (1955).
52. Giuseppe L., Rindi de G., J. Chromatogr., **1**, 545 (1958).
53. Goodban A. E., Stark J. B., Anal. Chem., **29**, 283 (1957).
54. Grant E., Hilty W., J. Am. Pharm. Assoc., **42**, 150 (1953).
55. Grubhofer N., Schleith L., Naturwiss., **40**, 508 (1953).
56. Hamilton P. B., Anal. Chem., **30**, 914 (1958).
57. Hamilton P. B., Anal. Chem., **30**, 914 (1958).
58. Hennessy D. J., Cereceds L. R., J. Am. Chem. Soc., **61**, 179 (1939).
59. Herr D. S., Ind. Eng. Chem., **37**, 631 (1945).
60. Hirs C. H. W., J. Biol. Chem., **205**, 93 (1953).
61. Hirs C. H. W., Moore S., Stein W. H., J. Biol. Chem., **195**, 669 (1952).
62. Hirs C. H. W., Moore S., Stein W. H., J. Biol. Chem., **200**, 493 (1953).
63. Hirs C. H. W., Moore S., Stein W. H., J. Am. Chem. Soc., **76**, 6063 (1954).
64. Holeyšovský V., Mikeš O., Meloun B., Weisgerber J., Švec Z., Chem. listy, **51**, 995 (1957).
65. Hough L., Jones J. K. N., Wadman W. H., J. Chem. Soc., **1949**, 2411.
66. Howorka K., Pharmac. Zentralhalle, **97**, 521 (1958).
67. Hrdina J., Meloun B., Keil B., Coll. Czech. Chem. Communs., **28**, (1963).
68. Jentzsch D., Z. Anal. Chem., **148**, 321 (1955).
69. Jentzsch D., Z. Anal. Chem., **148**, 325 (1955).
70. Jerwell K. F., Diniz C. R., Mueller G. C., Arch. Biochem. Biophys., 78, 157 (1958).
71. Jollès P., Fromageot C., Biochim. Biophys. Acta, **19**, 91 (1956b).
72. Kawabata S., Kowano Y., J. Fermentat. Technol. (Japan), **32**, 173 (1954).
73. Kay L. M., Schroeder W. A. et al., J. Am. Chem. Soc., **78**, 2430 (1956).
74. Keil B., Hrdina J., Meloun B., Coll. Czech. Chem. Communs., **28**, (1963).
75. Keil B., Šorm F., Chem. listy, **52**, 1327, 1341 (1958).
76. Khym J. X., Cohn W. E., Chenical G. M., J. Am. Chem. Soc., **75**, 1153 (1953).
77. Khym J. X., Zill L. P., J. Am. Chem. Soc., **73**, 2399 (1951).
78. Knight C. S., Nature, **188**, 739 (1960).
79. Kočent A., Brada Z., Keil B., Chem. listy, **51**, 1575 (1957).
80. Kojima Y., Kusakabe H., J. Sci. Research. Inst. (Tokyo), **48**, 284 (1954).
81. Кудакова П., Аптечное дело, **4**, № 4, 34 (1955).
82. Кулашко В. А., Труды Комиссии аналитической химии АН СССР, **6**, 296 (1955).
83. Lakshmanan T. K., Lieberman S., Arch. Biochem. Biophys., **45**, 235 (1953).
84. Lakshmanan T., Lieberman S., Arch. Biochem. Biophys., **53**, 258 (1954).

85. Liebl V., Mikeš O., Chem. listy, **52** (1958).
86. Lien O. G., Peterson E. A. et al., Anal. Chem., **24**, 920 (1952).
87. Lock M. V., Richards G. N., J. Chem. Soc., **1955**, 3024.
88. Maley F., Ochoa S., J. Biol. Chem., **233**, 1538 (1958).
89. Margoliash E., Biochem. J., **56**, 529 (1954).
90. Mayer S. W., Tompkins E. R., J. Am. Chem. Soc., **69**, 2866 (1949).
91. Mäsiar P., Keil B., Šorm F., Chem. listy, **51**, 138, 1728 (1957); Coll. Czech. Chem. Commun., **22**, 831 (1957).
92. Mitchell H. K., Gordon M., Haskins F. A., J. Biol. Chem., **180**, 1071 (1949).
93. Moore S., Spackmann D. H., Stein W. H., Anal. Chem., **30**, 1185 (1958).
94. Moore S., Stein W. H., J. Biol. Chem., **192**, 663 (1951).
95. Nayar M. K., Ramana Rayo G., Soundaravalli K. S., J. Sci. Ind. Res., **17C**, 32 (1958).
96. Neilands J. P., J. Biol. Chem., **197**, 701 (1952).
97. Paléus S., Neilands J. P., Acta Chem. Scand., **4**, 1024 (1950).
98. Papageorge E., Lamar M. V., Arch. Biochem., **14**, 315 (1947).
99. Parr C. W., Proc. Biochem. Soc., **324th** Meeting, XXVII (1954).
100. Partridge A. M. et al., Biochem. J., **44**, 413, 418, 521 (1949); **45**, 459 (1949); **46**, 334 (1950); **48**, 313 (1951); **51**, 628 (1952).
101. Peach K., Tracey M. V., Modern Methods of Plant Analysis, **2**, 126 (1955).
102. Peterson E. A., Sober H. A., Anal. Chem., **31**, 857 (1959).
103. Peterson E. A., Sober H. A., J. Am. Chem. Soc., 78, 751 (1956).
104. Phillips D. M., Nature, **164**, 545 (1949).
105. Piez K. A., Anal. Chem., 28, 1451 (1956).
106. Plant G., Plant K., Arch. Biochem. Biophys., **48**, 189 (1954).
107. Randall S. S., Martin A. J. P., Biochem. J., **44**, ii (1949).
108. Regna E. A., Bruins P. F., Ind. Eng. Chem., **48**, 1268 (1956).
109. Reichard P., Estborn B., Acta Chim. Scand., **4**, 1047 (1950).
110. Said A., A. J. Ch. E. Journal, **2**, 477 (1956).
111. Sargent R., Riemann W., J. Phys. Chem., **60**, 1370 (1956).
112. Schenker H., Riemann W., Anal. Chem., **25**, 1637 (1953).
113. Schroeder W. A., Corey R. B., Anal. Chem., **23**, 1723 (1951).
113a. Šebesta K., Schneider B. (Chem. ůstav ČSAV), неопубликованные данные.
114. Seki T., J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., **75**, 1297 (1954).
115. Sheppard C., Cohn W., Mathias P., Arch. Biochem. Biophys., **47**, 475 (1953).
116. Sinsheimer R. L., Koerner J. F., J. Am. Chem. Soc., 74, 283 (1952).
117. Sober H. A., Gutter F. J., Wyckoff M. M., Peterson E. A., J. Am. Chem. Soc., **78**, 756 (1956).
118. Sober H. A., Kegeles G., J. Am. Chem. Soc., **74**, 2734 (1952).
119. Sober H. A., Peterson E., J. Am. Chem. Soc., **76**, 1711 (1954).
120. Sober H. A., Peterson E. A., Federat. Proc., **17**, 1116 (1958).
121. Spackmann D. H., Stein W. H., Moore S., Anal. Chem., **30**, 1190 (1958).
122. Stein W. H., Moore S., J. Biol. Chem., **176**, 337 (1948).
123. Sweeney J. P., Hall W. L., J. Assoc. Offic. Agr. Chem., **36**, 1018 (1953).
124. Tilden D. H., J. Assoc. Offic. Agr. Chem., **36**, 578 (1953).
125. Totter J. R., Volkin E., Carter C. E., J. Am. Chem. Soc., **73**, 1521 (1951).
126. Van Eilten C. H., Anal. Chem., **37**, 954 (1955).
127. Vaněček J., Keil B., Šorm F., Chem. listy, **48**, 1677 (1954).
128. Wall J. S., Anal. Chem., **25**, 950 (1953).
129. Wall J. S., Anal. Chem., **25**, 950 (1953).
130. Watanaba H., Yamasaki M., J. Chem. Soc., Japan, **78**, 1591 (1957).
131. White W. F., Fierce W. L., J. Am. Chem. Soc., **75**, 245 (1953).
132. Williams R. R., Kokes R., Quart. J. Pharmacol., **20**, 240, 416 (1947).
133. Wolf G., J. Biol. Chem., **200**, 637 (1953).
134. Yagi K., Okuda J., Natsuoka Y., Nature, **175**, 555 (1955).
135. Zill L. P., Khym J. X., J. Am. Chem. Soc., **75**, 1339 (1953).

ГЛАВА **XXI**

Осушение

И. ЭРНЕСТ

1. ВВЕДЕНИЕ

Осушение — это операция, при которой из твердого, жидкого или газообразного вещества или смеси веществ удаляется небольшое количество посторонней жидкости или ее паров. Обычно под осушением понимают удаление воды или водяных паров или же операцию, с помощью которой после проведения кристаллизации удаляют остатки органического растворителя.

В органической лаборатории осушение проводят повседневно. Так, перед началом синтеза обычно надо высушить компоненты реакционной смеси, так как для многих органических реакций присутствие даже небольших количеств воды нежелательно или противопоказано. Если процесс обработки реакционной смеси включает операцию распределения ее составляющих между водой и органическим растворителем, то осушение почти всегда проводят перед дальнейшим выделением продуктов реакции. Часто сушка является конечной операцией при очистке химически индивидуального вещества.

Осушение можно проводить при помощи физических методов, обычно используемых для разделения и очистки органических веществ (вымораживание, экстракция, высаливание, фракционная и азеотропная перегонки, выпаривание и сублимация), а также осушающих реагентов, которые отнимают влагу вследствие адсорбции, образования гидратов или химической реакции с водой. При выборе способа осушения следует учитывать агрегатное состояние вещества и его химические свойства, количество воды или другого вещества, которое надо удалить при сушке, и требуемую степень осушения.

2. ОСУШАЮЩИЕ РЕАГЕНТЫ

Для осушения газов, жидкостей и твердых веществ очень часто употребляют *химические реагенты, отнимающие воду*. При осушении газов и жидкостей реагенты находятся в непосредственном контакте с осушаемым веществом; при осушении твердых веществ реагент помещают вместе с осушаемым веществом в закрытом сосуде (например, в эксикаторе), и он поглощает водяные пары из атмосферы.

Химические осушающие реагенты можно разделить по способу связывания ими влаги на три основные группы.

1. *Гигроскопичные вещества*, образующие с водой гидраты; они представляют собой либо безводные соли, либо низшие гидраты, переходящие при контакте с водой в более устойчивые высшие гидраты.

2. Вещества, связывающие воду в результате *химической реакции*, например некоторые металлы и окислы.

3. Вещества, поглощающие воду за счет *физической адсорбции*, например окись алюминия, силикагель и т. п.

Осушающие вещества должны обладать достаточной осушающей эффективностью и осушающей емкостью. Под *эффективностью осушителя* подразумевают достижимую при его использовании степень высушивания данного вещества, в то время как *емкость* определяется количеством влаги, связываемой единицей веса осушителя. Необходимо также, чтобы осушитель был достаточно устойчивым и инертным по отношению к осушаемому веществу, действовал достаточно быстро и имел удобную для избранного способа осушения форму.

2.1. Вещества, образующие гидраты

Из осушителей этой группы наиболее часто употребляют *безводный хлористый кальций*, используемый как наполнитель осушающих трубок и колонок при сушке газов, как поглотительный агент в эксикаторах и для непосредственного осушения органических жидкостей. Хлористый кальций применяют в порошкообразном или плавленом виде. Порошкообразный хлористый кальций имеет, как правило, щелочную реакцию, так как он содержит небольшие количества Ca(OH)Cl. Плавленый препарат содержит лишь следы Ca(OH)Cl [4], однако его эффективность по сравнению с порошкообразным хлористым кальцием несколько ниже. Будучи относительно устойчивым нейтральным осушающим реагентом средней эффективности, хлористый кальций пригоден для осушения широкого круга органических соединений. Надо, однако, помнить, что с некоторыми веществами, как, например, со спиртами, аминами, аминокислотами, фенолами, некоторыми эфирами и т. п., хлористый кальций образует комплексные соединения [1]. Иногда это (в общем нежелательное) свойство хлористого кальция используется для удаления небольших количеств спиртов из органических жидкостей (например, хлороформа, этилацетата и т. д.). В этих случаях вещество встряхивают с концентрированным раствором хлористого кальция в воде.

Бромистый кальций используют в качестве осушающего агента вместо хлористого кальция тогда, когда применение последнего может сопровождаться заменой брома на хлор, например при сушке газообразного бромистого водорода или алкилбромидов с подвижным атомом галогена. Для осушения газов он более эффективен, чем хлористый кальций [8].

Высокоэффективным осушающим средством является *хлорат магния*. Он употребляется в виде как тригидрата, так и безводной соли. При приготовлении обоих препаратов исходят из гексагидрата, образующегося при упаривании раствора хлората магния, полученного нейтрализацией хлорной кислоты окисью магния. Частичная дегидратация гексагидрата до тригидрата происходит при нагревании в течение 200 *час* при температуре ниже температуры плавления гексагидрата (138—140°) в вакууме. Тригидрат теряет воду при нагревании в вакууме до 250° [45, 48]. Осушающая эффективность тригидрата приблизительно такая же, как серной кислоты (табл. 56). Безводная соль представляет собой необычайно эффективный осушающий агент, по эффективности близкий к пятиокиси фосфора. Оба препарата особенно пригодны для осушения газов. Безводный хлорат магния (ангидрон) часто употребляют вместо фосфорного ангидрида, так как он получается в удобном для применения зерненом виде, не спекается и не образует каналов в процессе осушения. Он нейтрален и может быть

Таблица 56

Относительная эффективность осушающих реагентов

Вещество	Количество воды в 1 *л* осушенного воздуха, *мг*	
	по международным таблицам ([2], стр. 1523), 25°	по Боуэру [12], 30°
$CuSO_4$ безводный	1,4	2,80
$CaCl_2$ гранулированный	0,14—0,25	1,50
$ZnCl_2$	0,80	0,98
$Ba(ClO_4)_2$ безводный		0,82
$NaOH$	0,16 (плавленый)	0,80 (палочки)
$CaCl_2$ безводный плавленый	0,36	0,36
H_2SO_4 95,1%-ная	0,3	
$Mg(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$		0,031
KOH	0,002 (плавленый)	0,014 (палочки)
Силикагель		0,006
$CaSO_4$ безводный		0,005
CaO	0,20	0,003
$Mg(ClO_4)_2$ безводный		0,002
Al_2O_3	0,003	0,001
BaO		0,00065
H_2SO_4	0,003	
P_2O_5	0,00002	

относительно легко регенерирован. Хлорат магния употребляют в качестве поглотителя при элементарном анализе органических веществ, а также при определении влажности [46]. При использовании хлората магния следует иметь в виду, что сильные минеральные кислоты разлагают его с выделением хлорной кислоты, которая может со взрывом реагировать с осушаемым веществом. Поэтому нельзя последовательно соединять поглотитель с хлоратом магния и промывную склянку с серной кислотой [46].

В качестве осушающего агента можно использовать также *хлорат бария* [1]. Его тригидрат приготовляют действием гидроокиси бария на хлорат аммония [44]. При дегидратации тригидрата хлората бария, которая протекает значительно легче, чем дегидратация гидратов хлората магния, образуется безводная соль, имеющая по сравнению с хлоратом магния ряд преимуществ. Она более стабильна при повышенных температурах в присутствии восстанавливающих органических веществ и не расплывается во влажном воздухе на стадии образования тригидрата. Безводный хлорат бария эффективнее, чем серная кислота, хотя значительно менее эффективен, чем безводный хлорат магния. Очень энергичный осушающий реагент можно приготовить осаждением хлората магния на кристаллах тригидрата хлората бария и последующим высушиванием при 250° [44].

Безводный углекислый калий (плавленый поташ) употребляют для осушения жидкостей и растворов веществ в органических растворителях в тех случаях, когда можно не опасаться щелочности реагента, например для обезвоживания органических оснований, спиртов и т. п. Его приготовляют кратковременным нагреванием продажного поташа на металлической сковороде.

Для осушения органических жидкостей и растворов часто применяют также *безводный сернокислый натрий*, который можно приготовить прокаливанием глауберовой соли.

Вследствие относительно небольшой эффективности сернокислый натрий применяют для осушения растворов органических веществ в неполярных растворителях. При осушении веществ, неустойчивых в кислой среде, перед употреблением следует проверить реакцию водного раствора прокаленного сульфата натрия.

Вместо сульфата натрия в последнее время часто применяют *безводный сульфат магния*. Его приготовляют из продажного гептагидрата прокаливанием при 210—250°. Он имеет более высокую осушительную эффективность и емкость по сравнению с сульфатом натрия.

Безводный сульфат кальция (драйерит) употребляют для осушения газов в промышленном масштабе, а в последнее время также для осушения газов и жидкостей в лабораториях и для наполнения эксикаторов. Его эффективность, установленная по влажному воздуху, приблизительно такая же, как и эффективность серной кислоты (табл. 56). Недостаток сульфата кальция заключается в его низкой осушающей емкости (~7 вес. % воды).

Безводный сульфат меди употребляют в качестве осушающего средства сравнительно редко. Его приготовляют из медного купороса нагреванием до 200—250°. Хотя для осушения газов безводный сульфат меди малоэффективен (табл. 56), он высушивает органические жидкости лучше, чем сульфат натрия. Изменение окраски бесцветного сульфата меди в синюю указывает на присутствие долей процента воды в этаноле.

Для промышленного применения был запатентован способ повышения эффективности осушающих реагентов, который заключается в применении некоторых солей на подходящем носителе. Так, например, был рекомендован эффективный осушающий реагент, получаемый насыщением *активированного угля раствором хлористого кальция или хлористого цинка* с последующим продуванием воздухом при 110° [26, 18]. Эффективный жидкий осушающий реагент может быть приготовлен растворением хлористого кальция, бромистого кальция, поташа и т. п. в равном по весу количестве гигроскопичной жидкости, например в *этиленгликоле или глицерине* [16].

Было предложено использовать *п-нитрофенолят натрия* [42] в качестве осушающего средства для некоторых органических растворителей и наполнителя для эксикаторов.

К группе гигроскопических веществ, образующих гидраты, относятся *серная кислота* и *гидроокиси щелочных металлов*. Упругость водяных паров над гидратами серной кислоты и гидроокисями щелочных металлов, а также над их концентрированными растворами настолько низка, что такие растворы являются высокоэффективными осушающими реагентами.

Концентрированную серную кислоту употребляют главным образом для осушения газов, а в эксикаторах — для осушения жидкостей и твердых веществ. Будучи сильной кислотой, она растворяет слабые органические основания, например спирты, простые эфиры, сложные эфиры, амины и т. п. Поэтому серная кислота пригодна для осушения таких веществ в эксикаторе только в том случае, когда упругость паров органического вещества мала. Иногда это свойство серной кислоты используют для удаления непрореагировавшего спирта, например при встряхивании неочищенного алкилгалогенида с концентрированной серной кислотой. При употреблении серной кислоты в эксикаторах она частично восстанавливается

парами органических веществ с образованием сернистого газа, который даже в небольших количествах может вредно влиять на осушаемые вещества. В таких случаях рекомендуется добавлять в серную кислоту бихромат калия [34].

Осушающая эффективность концентрированной серной кислоты значительно уменьшается по мере постепенного разбавления ее поглощенной водой. Так, 95,1%-ная серная кислота имеет уже в 100 раз меньшую эффективность (по влажному воздуху), чем концентрированная кислота ([2], стр. 1523). Бем [11] предлагает растворять в серной кислоте сульфат бария (0,18 *г* на 1 *л* концентрированной кислоты). Когда из раствора начнет выпадать сульфат бария, это служит указанием на необходимость замены осушающего раствора на свежий.

Едкие кали и натр употребляют как для наполнения поглотительных трубок, колонок и эксикаторов, так и для непосредственного осушения некоторых органических жидкостей. Для осушения газов плавленый едкий натр столь же эффективен, как и гранулированный хлористый кальций. Эффективность плавленого едкого кали приблизительно в 100 раз больше (табл. 56). При проведении реакции с веществами, чувствительными не только к влаге, но и к двуокиси углерода (например, металлорганические соединения), гидроокиси щелочных металлов употребляют для наполнения осушительных трубок, через которые аппаратура сообщается с атмосферой. Недостаток гидроокисей щелочных металлов состоит в том, что они при пропускании через них большого количества влажного газа расплываются и слипаются в большие куски с образованием каналов. Поэтому гидроокиси иногда перемешивают с кусками пемзы, фарфоровыми черепками, кусками кирпича и т. п. При осушении органических жидкостей нельзя забывать, что применение осно́вных реагентов может вызвать реакции конденсации (в случае альдегидов и кетонов) или гидролиза (в случае сложных эфиров). Поэтому гидроокиси применяют лишь для осушения органических оснований (аминов) или таких устойчивых к основаниям веществ, как простые эфиры.

2.2. Вещества, связывающие влагу в результате химической реакции

К этой группе осушителей принадлежат окислы металлов и неметаллов, сами металлы и их сплавы. Необходимое условие их применения состоит в том, что реакция с водой должна протекать достаточно быстро и полно.

Пятиокись фосфора — наиболее эффективный из всех известных осушающих агентов (табл. 56), его употребляют главным образом для осушения газов и для наполнения эксикаторов. Ее недостатком является порошкообразная консистенция, вследствие чего пятиокись фосфора приходится наносить на пемзу, стеклянную вату и т. п. При взаимодействии с водой пятиокись фосфора превращается в метафосфорную кислоту, которая образует на поверхности окиси стекловидную пленку, значительно снижающую эффективность и скорость осушения. Обычный продажный препарат содержит заметное (до 1%) количество фосфористого ангидрида, который из-за своей относительно низкой температуры кипения (173°) затрудняет сушку в высоком вакууме и, кроме того, образует с водой фосфористый водород. Для удаления фосфористого ангидрида рекомендуется обрабатывать пятиокись фосфора озоном [30]. Применение пятиокиси фосфора ограничено также ее кислыми свойствами.

Другим окислом неметалла, применяемым в качестве осушающего реагента, является *борный ангидрид*. Его приготовляют плавлением борной кислоты в металлическом тигле, вначале при 600° и затем при 800—900° [40]. Получаемый таким образом препарат имеет более высокую осушающую эффективность, чем серная кислота или хлористый кальций, но уступает пятиокиси фосфора. Определенное неудобство при использовании борного ангидрида связано с его большой твердостью. Запатентованы различные смеси борного ангидрида с серной кислотой, обладающие высокой осушающей емкостью и эффективностью [15].

Из окислов металлов применяют *окись кальция* (жженая известь) и *окись бария*, рекомендуемые почти исключительно для осушения низших спиртов [43] *. Преимущество этих окислов состоит в том, что образующиеся гидраты окисей кальция и бария не растворяются в осушаемых спиртах.

Из металлов в качестве очень эффективных реагентов для осушения углеводородов и простых эфиров применяют *натрий и калий* **. Из простых эфиров они удаляют, кроме влаги, также и присутствующие спирты, образующие нерастворимые в эфире алкоголяты. Поскольку поверхность металла быстро покрывается слоем гидроокиси (или алкоголята) и дальнейшее осушение замедляется или прекращается, стремятся вносить металл с возможно большей поверхностью, т. е. в виде тонких пластинок или мелких шариков, образующихся при встряхивании расплавленного металла с горячим ксилолом (натриевая или калиевая пыль), а также в виде проволоки, получаемой при помощи специальных прессов. Рекомендуется также применение сплава 6 ч. калия и 10 ч. натрия [3]. При обычной температуре этот сплав жидкий, вследствие чего его металлическую поверхность в процессе сушки можно непрерывно обновлять встряхиванием.

Для абсолютирования низших спиртов употребляют также металлический *кальций* и *амальгаму алюминия*. Обычно их применяют для окончательного высушивания спиртов, предварительно подсушенных окисью кальция или бария [43]. Амальгаму алюминия для абсолютирования метанола приготовляют нагреванием алюминиевой фольги с раствором хлорида ртути(II) в метаноле [22]. Способ осушения спиртов по методу Лунда и Бьеррума [29] заключается в приготовлении этилата магния из *амальгамированного магния* и небольшого количества абсолютного этанола. Этилат магния затем используют в качестве эффективного осушающего реагента, так как он разлагается водой на этанол и нерастворимую гидроокись магния. (Об обезвоживании спиртов см. гл. XXII.)

В качестве очень энергично осушающего реагента был рекомендован *гидрид кальция* [50]. Его реакция с водой протекает необратимо в широком температурном интервале. Другим соединением кальция, которое рекомендовано в литературе для удаления влаги, является *карбид кальция*. Применение *нитрида магния* для осушения описано в обзоре Портера [38]***.

---

* Окись бария применяют также для абсолютирования пиридина (см. гл. XXII, стр. 612).

** Само собой разумеется, что щелочные металлы можно применять для удаления из растворителей лишь небольших количеств растворенной воды. Использование щелочных металлов в тех случаях, когда вода образует эмульсию с органической жидкостью или отделяется в виде слоя, не только неэкономично, но и опасно.

*** Весьма эффективным осушающим реагентом, связывающим воду в результате химической реакции, является алюмогидрид лития. Его применяют для полного удаления следов влаги из тетрагидрофурана, ацеталей, простых эфиров и т. п.— *Прим. ред.*

2.3. Вещества, связывающие воду за счет адсорбции

Ряд хороших осушающих реагентов с высокой емкостью и эффективностью был найден среди твердых веществ с большой поверхностью, которые связывают воду за счет *физической адсорбции*. Преимущество этих препаратов заключается в их доступности, химической инертности по отношению к осушаемым веществам и возможности регенерации при нагревании. Однако иногда вода адсорбируется неспецифично, вследствие чего возникают потери осушаемого вещества.

Из веществ такого типа чаще всего употребляют *силикагель*, который используют также и для наполнения эксикаторов. Количество воды, поглощаемой силикагелем, доходит до 20—30 вес.%, причем регенерация легко осуществляется простым нагреванием в токе сухого воздуха. Силикагель обладает приблизительно такой же осушающей эффективностью, как серная кислота. В продаже имеется силикагель, подкрашенный голубыми солями кобальта, которые в присутствии воды меняют свой цвет на розовый, что указывает на уменьшение осушающей эффективности препарата.

Высокоактивную окись алюминия приготовляют дегидратацией кристаллической гидроокиси [7]. Она химически инертна, не расплывается при увлажнении, поглощает 15—20 вес.% воды и легко может быть регенерирована нагреванием при 175° в течение нескольких часов.

Другими хорошими осушающими препаратами являются *боксит*, активированный при 550—900° [28], различные *жженые глины* [27] и т. п. В последнее время в качестве осушителей применяют так называемые молекулярные сита.

2.4. Относительная эффективность осушающих реагентов

Для выбора подходящего осушающего реагента необходимо знать, какой степени высушивания можно добиться при употреблении данного препарата в данных условиях осушения. Для ориентировки могут служить сравнительные таблицы, которые были составлены для наиболее употребительных осушающих агентов. При этом следует помнить, что любая таблица может служить руководством только в том случае, если экспериментальные условия осушения близки к условиям, для которых она была составлена (см. табл. 56).

Относительную эффективность реагента для осушения газов чаще всего устанавливают пропусканием над ним газа (воздуха), насыщенного водяными парами при определенной температуре и определенной скорости. Количество водяных паров (*мг*) в 1 *л* газа (воздуха) служит мерой эффективности. Насколько сильно эффективность осушителя зависит от условий опыта, показано в табл. 56, в которой сравниваются значения, приведенные в «Международных критических таблицах» (изд. 1928 г.) ([2], стр. 1523) и статье Боуэра [12] (1944 г.).

При осушении жидкостей относительную эффективность осушающего реагента можно оценить по температуре замерзания органического растворителя (бензола, нитробензола), который был подсушен данным реагентом [39, 41] (табл. 57).

Таблица 57

Влияние осушающих реагентов на температуру замерзания влажного бензола [41]

Система	Температура замерзания, °C	Упругость водяных паров, *мм рт. ст.*
Чистый бензол	5,493	
Бензол, насыщенный водой	5,393	6,73
Бензол после осушения K_2CO_3	5,454	2,62
Бензол после осушения Na_2SO_4	5,420	5,11
Бензол после осушения $CuSO_4$	5,482	0,74
Бензол после осушения $CaCl_2$	5,484	0,61
Бензол после осушения NaOH	5,491	0,13
Бензол после осушения P_2O_5	5,493	0,00

3. ОСУШЕНИЕ ГАЗОВ

3.1. Вымораживание

Высокой степени высушивания газов можно достигнуть охлаждением их до низкой температуры (см. табл. 58). Для сравнения в этой таблице

Таблица 58

Достижимая степень высушивания влажного воздуха

Способ осушения	Количество воды, *мг* в 1 *л* воздуха
Охлаждение до −21°	0,045
Охлаждение до −72°	0,016
Охлаждение до −194°	$1,6 \cdot 10^{-23}$
$CaCl_2$ плавленый, 30° [12]	0,360
KOH палочки, 30° [12]	0,014
Силикагель, 30° [12]	0,006
H_2SO_4, 25° ([2], стр. 1523)	0,003
P_2O_5, 25° ([2], стр. 1523)	0,00002

приведены также данные об эффективности некоторых осушающих агентов ([2], стр. 1523; [12]).

При вымораживании газ пропускают через трубку, погруженную почти до дна вымораживающего сосуда (рис. 516), который помещен в охлаждающую баню. Для

охлаждения до —21° употребляют смесь 3 ч. льда и 1 ч. поваренной соли; для получения температуры около —72° служит смесь твердой углекислоты с эфиром, ацетоном или спиртом; еще более низкой температуры достигают при охлаждении жидким воздухом. (Об охлаждающих смесях см. также специальный раздел в гл. IV, стр. 92).

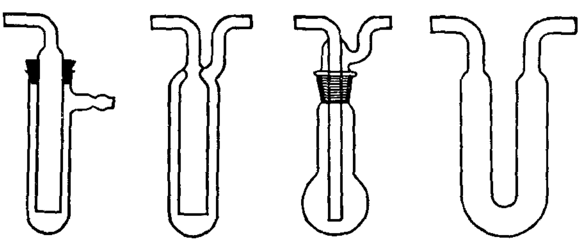


Рис. 516. Различные типы вымораживающих устройств для сушки газов.

При большой скорости прохождения газа соединяют последовательно два или более вымораживающих сосуда. При значительной влажности газа подводящие трубки могут забиваться льдом; поэтому они должны быть возможно более широкими.

На практике обычно предпочитают осуществить осушение газов путем *пропускания их через поглотитель с химическим осушителем* [10]. Метод вымораживания, однако, незаменим в тех случаях, когда осушитель может загрязнить газ или реагировать с ним. Кроме того, при вымораживании наряду с влагой удается удалить и остатки других летучих веществ.

3.2. Применение осушающих реагентов

При большой скорости газа равновесие насыщенных водяных паров над осушителем, как правило, не успевает установиться, и эффективность осушения снижается. Скорость осушения газа зависит также от толщины слоя реагента и от величины поверхности осушителя, соприкасающейся с газом.

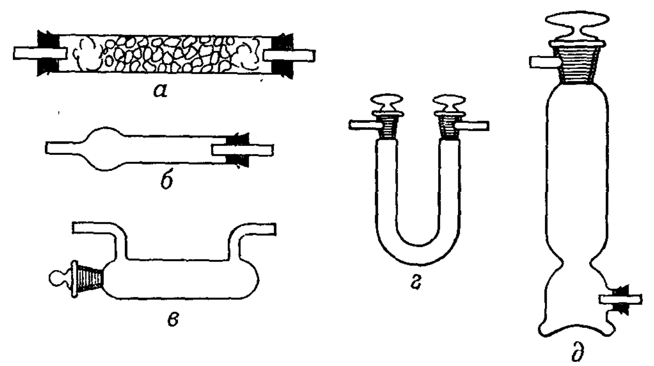


Рис. 517. Поглотительные устройства (абсорберы) для сушки газов химическими реагентами.

а — горизонтальная осушительная трубка; *б* — трубка для закрывания аппаратуры («хлоркальциевая трубка»); *в* — утка для сушки газа над слоем пятиокиси фосфора; *г* — осушительная U-образная трубка; *д* — осушительная колонка.

Осушение твердыми реагентами, например хлористым кальцием, пятиокисью фосфора, едким натром или кали, хлоратом магния и т. п., проводят обычно *в осушительных трубках или колонках* (рис. 517). При

наполнении этих поглотительных устройств необходимо обеспечить равномерное распределение реагента так, чтобы в нем не образовывались каналы. Из этих же соображений отдают предпочтение *U*-образным трубкам и осушительным колонкам, где больше вероятность хорошего контакта газа с реагентом.

Для того чтобы укрепить слой осушителя и предотвратить унос его частичек с газом, в осушительные трубки и колонки в местах входа и выхода газа помещают небольшие тампоны стеклянной ваты. После наполнения трубки следует убедиться, не создается ли в ней слишком сильное сопротивление току осушаемого газа. Если это так, что случается, как правило, при использовании очень тонких порошков, то трубку наполняют снова бóльшими кусками осушающего реагента или же смешивают его с кусками пемзы или кирпича. При употреблении пятиокиси фосфора, эффективность которой исключительно высока, зачастую довольствуются продуванием газа над поверхностью пятиокиси фосфора в специальной трубке (рис. 517, *в*).

Для осушения газов жидкими реагентами, например серной кислотой, употребляют различные типы *промывных сосудов* (см. гл. XXII, стр. 635). При этом необходимо обеспечить хороший контакт газа с осушающим реагентом и следить за тем, чтобы капельки реагента не уносились током газа. Это достигается подбором высоты осушающего слоя и скорости газа. Хороший контакт газа с осушающими реагентами достигается в *винтообразных промывных склянках* (см. стр. 635, рис. 562, *б*). Количество осушающей жидкости в таких склянках настолько мало, что газ приходится предварительно подсушивать.

Осушающий реагент подбирают в зависимости от природы осушаемого газа и требуемой степени высушивания. В табл. 59 перечислены некоторые

Таблица 59

Реактивы, употребляемые для осушения некоторых газов и низкокипящих жидкостей

Осушаемое вещество	Осушающий реактив
H_2, O_2, N_2, CO, CO_2, SO_2, парафины	$CaCl_2$, P_2O_5, H_2SO_4
HCl	$CaCl_2$, H_2SO_4
HBr	$CaBr_2$
NH_3, амины	KOH, CaO, BaO
Олефины	$CaCl_2$, охлажд. H_2SO_4
Ацетилен	NaOH, P_2O_5
Алкилхлориды	$CaCl_2$
Простые эфиры	$CaCl_2$
Окись этилена	$CaCl_2$
Озон	$CaCl_2$, P_2O_5

реагенты, применяемые для осушения тех или иных газов [3, 4]. Часто газ пропускают через несколько поглотительных сосудов с различными наполнителями. В этом случае поглотительные сосуды должны быть соединены в порядке возрастающей эффективности осушающих реагентов.

Если газ пропускают через поглотитель влаги в какую-либо жидкость, например в жидкую реакционную смесь или в растворитель, то между сосудом с осушителем и колбой с растворителем необходимо установить *предохранительное устройство*, чтобы в случае неожиданного уменьшения давления газа жидкость не могла попасть в поглотительный сосуд. Величина предохранительного сосуда должна быть такой, чтобы в нем могла

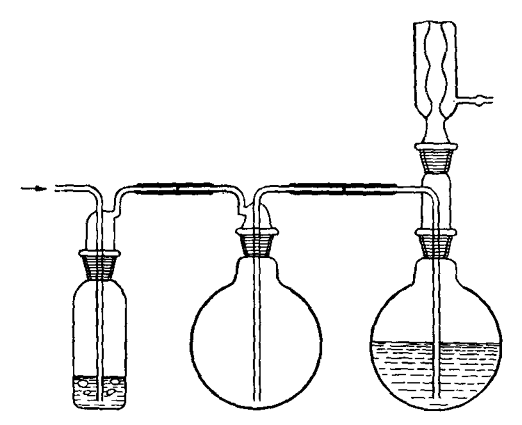


Рис. 518. Включение предохранительного сосуда между поглотительной склянкой и реакционной колбой.

поместиться вся жидкость. Обычно для этой цели может быть использована промывная склянка или колба (рис. 518). Если трубка в предохранительной колбе опущена почти до самого дна, то, как только первоначальное давление газа восстановится, жидкость опять передавливается в реакционный сосуд.

4. ОСУШЕНИЕ ЖИДКОСТЕЙ

4.1. Фракционная перегонка

Органические жидкости, не образующие с водой азеотропных смесей, иногда удается высушить *фракционной перегонкой* на эффективной колонке. Условием успешного высушивания является достаточно большая разница температур кипения осушаемой жидкости и воды. Этим путем можно получить почти сухой метанол. Следы воды, остающиеся в метаноле после перегонки, удаляют при помощи металлического кальция или амальгамы алюминия [22].

4.2. Азеотропная перегонка

Часто органические жидкости образуют с водой двойные или тройные *азеотропные смеси* с температурой кипения более низкой, чем температуры кипения отдельных компонентов. Дистиллят обычно содержит относительно большое количество воды, благодаря чему воду удается отогнать с относительно малыми потерями органического растворителя. Так, например, бензол (т. кип. 80,12°) образует с водой бинарную смесь с т. кип. 69,25°, содержащую 29,6 мол.% воды. Вследствие низкой раство-

римости воды в бензоле (0,6 *г/л*) влажный бензол можно полностью высушить, отогнав небольшую часть общего количества бензола. До тех пор пока отгоняется бинарная смесь, дистиллят остается мутным. Более точный контроль осуществляется по температуре отгоняющихся паров. В некоторых случаях при азеотропном осушении выгодно разделять в дистилляте водный и органический слои и последний снова возвращать в перегонную колбу. Это позволяет снизить потери органического компонента до минимума. Для непрерывного разделения обеих фаз служат насадки, изображенные на рис. 279, стр. 284.

Азеотропную отгонку воды используют не только для осушения чистых растворителей, но и для *высушивания растворов нелетучих веществ* в этих растворителях. При экстракции органических веществ четыреххлористым углеродом или бензолом нет необходимости в осушении экстрактов химическими реагентами, потому что вся влага удаляется в виде бинарной смеси при отгонке растворителя.

Если нельзя удалить воду из данной жидкости в виде бинарной смеси, то иногда к влажной жидкости прибавляют вещество, которое позволяет отогнать воду в виде тройной смеси. Этот прием, однако, применим лишь в том случае, если затем можно отгонкой отделить избыток прибавленного третьего компонента от высушенной жидкости. На этом принципе основан, в частности, способ абсолютирования этанола перегонкой с бензолом [49]. Бензол образует с водой и этанолом тройную азеотропную смесь, кипящую при 64,85° и разделяющуюся в сепараторе на два слоя. Нижний слой содержит 32% воды, верхний 7,4% воды. Если верхний слой возвращать из сепаратора в перегонную колбу, то потери этанола при высушивании будут относительно небольшими. Избыточный бензол после удаления воды образует с этанолом бинарную, постоянно кипящую смесь с температурой кипения на 10° ниже, чем температура кипения чистого этанола, которую также можно разделить перегонкой на колонке. Практически в абсолютном этаноле остаются лишь очень небольшие количества бензола.

Вместо бензола при абсолютировании этанола в качестве третьего компонента можно употреблять и другие растворители (четыреххлористый углерод, хлороформ, трихлорэтилен и т. п.). Подробные данные о многих двойных и тройных постоянно кипящих смесях приведены в таблицах Хорсли [23].

Иногда осушение азеотропной перегонкой комбинируют с осушением химическими реагентами; при этом при помощи последних высушивают органический слой дистиллята, который затем возвращают в перегонную колбу. Таким путем удаляют воду, образующуюся при этерификации, получении высших простых эфиров и т. д. *

4.3. Экстракция

Этот способ осушения обычно применяют в сочетании с азеотропной перегонкой. К органической жидкости, которая содержит воду, прибавляют такое количество не смешивающегося с водой растворителя, чтобы отделился водный слой, после чего остаток воды из органического слоя удаляют при помощи азеотропной перегонки. Так, например, для осушения растворов низших жирных кислот их экстрагируют амилацетатом, метилпентил-

* Дополнительные данные по применению азеотропной перегонки для осушения органических жидкостей приведены в работах [19, 21, 47].

кетоном или смесью этого кетона с амиловым спиртом. Полученный экстракт затем высушивают азеотропной перегонкой [35].

Можно также экстрагировать воду из водного раствора органического вещества таким растворителем, который хорошо с нею смешивается, но не растворяется в органическом веществе. При экстракции тетрагидрофурана, содержащего 6,5% воды, равным весовым количеством глицерина образуются два слоя, из которых верхний содержит 94% тетрагидрофурана и 0,35% воды. Перегонкой этого слоя можно получить безводный тетрагидрофуран с выходом 64%. Глицерин может быть регенерирован [13].

4.4. Высаливание

Некоторые органические вещества, содержащие воду, могут быть высушены путем прибавления электролита, не растворяющегося в органическом растворителе, но растворяющегося в воде. При этом образуется вторая (водная) фаза, которая может быть удалена декантацией. Вещество, которым проводят высаливание, может быть добавлено в твердом состоянии или в виде концентрированного водного раствора. Таким способом можно, например, при помощи хлористого натрия удалить часть воды из водного раствора эфира или хлористым кальцием высаливать из водного раствора метилэтилкетон [32, 33]. Эффективность этого способа осушения органических веществ невелика.

4.5. Осушающие реагенты

Осушение органических жидкостей чаще всего проводят при их непосредственном контакте с осушающим агентом.

Осушители, образующие с водой концентрированные растворы, например хлористый кальций, поташ, едкий натр или едкое кали, прибавляют к осушаемому веществу частями, а образующийся раствор реагента в воде отделяют в делительной воронке. Использование большого избытка осушающего реагента связано с потерями осушаемого вещества. По окончании высушивания жидкость отделяют от твердого осушающего реагента фильтрацией или декантацией. Если сушат раствор вещества в органическом растворителе, то отфильтрованный осушающий агент промывают несколько раз небольшим количеством того же самого растворителя.

Не рекомендуется фильтровать летучие безводные органические жидкости, например растворы органических веществ в эфире, так как вследствие сильного испарения и охлаждения фильтра происходит конденсация водяных паров из воздуха и жидкость вновь увлажняется. В этом случае высушенную жидкость лучше осторожно слить с осушителя или профильтровать через комочек стеклянной ваты, вложенной в воронку. Низкокипящие жидкости рекомендуется перегонять в присутствии осушающего реагента, хотя эффективность последнего при повышенной температуре снижается.

На рис. 519 изображено устройство, которое Хаман и Миллс [24] предложили для высушивания жидкостей при помощи осушающих реагентов. Жидкость подают через боковой отвод из резервуара в нижнюю часть прямой трубки с осушителем и через боковую трубку отводят непосредственно в перегонную колбу. Авторы утверждают, что при этом эффективность осушения значительно больше, чем при обычном статическом контакте осушающего реагента с жидкостью.

При подборе осушающего агента следует руководствоваться общими соображениями, изложенными выше в разделе о высушивании газов. Осу-

шающие агенты должны быть инертны к осушаемому веществу, не должны в нем растворяться и должны иметь возможно большую осушающую эффективность. Некоторые указания для определения степени высушивания, которое может быть достигнуто при помощи данного реагента, могут быть почерпнуты из табл. 56 и 57 (стр. 572, 577).

Таблица 60

Давление насыщенных водяных паров над гидратами $CaCl_2$ и NaOH [8]

Вещество	Давление насыщенных паров, *мм рт. ст.*		
	0°	25°	50°
$CaCl_2$	0,07	0,34	1,34
NaOH	0,04	0,15	1,15

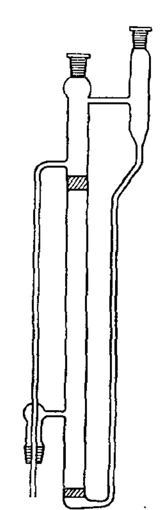


Рис. 519. Прибор для фильтрования жидкостей через слой осушающего реагента.

В табл. 60 приведены данные о давлении насыщенных водяных паров над гидратами хлористого кальция и над едким натром при 0, 25 и 50°. На основании этих данных можно получить представление об уменьшении эффективности осушающих реагентов с повышением температуры [8]. В табл. 61 перечислены некоторые реагенты, обычно употребляемые для осушения основных типов органических жидкостей ([3], стр. 625).

Таблица 61

Реагенты, употребляемые для осушения жидкостей

Жидкость	Реагент [a]
Насыщенные углеводороды	P_2O_5, H_2SO_4, Na
Алкилгалогениды	P_2O_5, H_2SO_4, $CaCl_2$, иногда K_2CO_3
Спирты	CaO, BaO, $CuSO_4$, Ca, $Al(Hal)_3$
Простые эфиры	$CaCl_2$, $CuSO_4$, Na
Кетоны	K_2CO_3
Основания	KOH, NaOH, K_2CO_3
Сероуглерод	P_2O_5

[a] Кроме приведенных реагентов, во всех случаях можно употреблять сульфаты натрия, магния и кальция.

5. ОСУШЕНИЕ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

Процесс *осушения твердых веществ* основан в большинстве случаев на испарении влаги, которое может быть осуществлено при комнатной температуре, при нагревании или же при температуре ниже температуры замерзания воды. Отдельные способы осушения различаются по методу удаления водяных паров из пространства над твердым веществом. Чаще всего водяными парами насыщается сухой воздух, который над веществом обменивается естественным образом или вследствие вынужденной циркуляции. Иногда используют круговую циркуляцию воздуха в изолированном пространстве, причем воздух отдает влагу осушающему реагенту. При осушении в вакууме водяные пары улавливают в холодильнике, где они конденсируются, или поглощаются гигроскопическим препаратом.

Прежде чем приступить к высушиванию твердых веществ, воду удаляют возможно более полно механическим путем, например тщательным отсасыванием, прессованием, центрифугированием и т. п. Этим не только сокращается время сушки, но нередко повышается чистота препарата. Так, например, если после кристаллизации вещества на кристаллах остается маточный раствор, то степень чистоты кристаллов понижается за счет остатков от упаривания маточного раствора.

5.1. Осушение воздухом

Кристаллические вещества проще всего сушить на открытом воздухе *в виде тонкого слоя*, рассыпанного на стеклянной пластинке, плоской стеклянной или фарфоровой чашке или на часовом стекле. В лабораторных руководствах рекомендуется проводить сушку на фильтровальной бумаге. Однако это может вызвать загрязнение вещества волокнами фильтровальной бумаги, а в случае мелкокристаллических продуктов — значительные потери за счет вещества, прилипающего к бумаге. Целесообразно покрывать осушаемое вещество фильтровальной бумагой, чтобы защитить его от пыли и механических загрязнений. Для того чтобы высушивание проходило быстрее, пластинку с осушаемым веществом можно помещать в месте, где имеется доступ прямых солнечных лучей. Следует, однако, помнить, что для ряда веществ солнечный свет вреден.

При кристаллизации рекомендуется высушивать отжатые кристаллические вещества *просасыванием воздуха* непосредственно в той же аппаратуре, в которой проводили фильтрование. Целесообразно одновременно подогревать осушаемое вещество теплым воздухом (рис. 520, *а*) [25]. Воздух нагревают в боковой трубке, припаянной к воронке, газовой горелкой с широким пламенем. Температуру воздуха можно контролировать термометром, помещенным над поверхностью осушаемого препарата. В случае легко окисляемых веществ можно проводить сушку в токе инертного газа, например азота. Небольшие количества веществ помещают на пластинку Витта или иглу Вильштеттера и быстро высушивают их просасыванием теплого воздуха. Воздух нагревается от горячего часового стекла, которым покрывают воронку (рис. 520, *б*).

Сушку при повышенной температуре можно также проводить в *сушильных шкафах*. Наиболее употребительный тип сушильного шкафа предусматривает естественную циркуляцию воздуха, который поступает через дно или отверстие в стенках, подогревается электрическим нагревателем, помещенным в стенках шкафа, и выходит через отверстия в верхней крышке.

Циркуляция воздуха в некоторых типах сушильных шкафов осуществляется при помощи вентилятора. Шкаф может быть снабжен термометром, размещенным так, чтобы он показывал среднюю температуру воздуха. Большинство современных лабораторных сушильных шкафов снабжены устройствами для автоматического регулирования температуры.

В сушильных шкафах нельзя сушить летучие вещества или вещества, содержащие остатки летучих органических растворителей, так как смесь

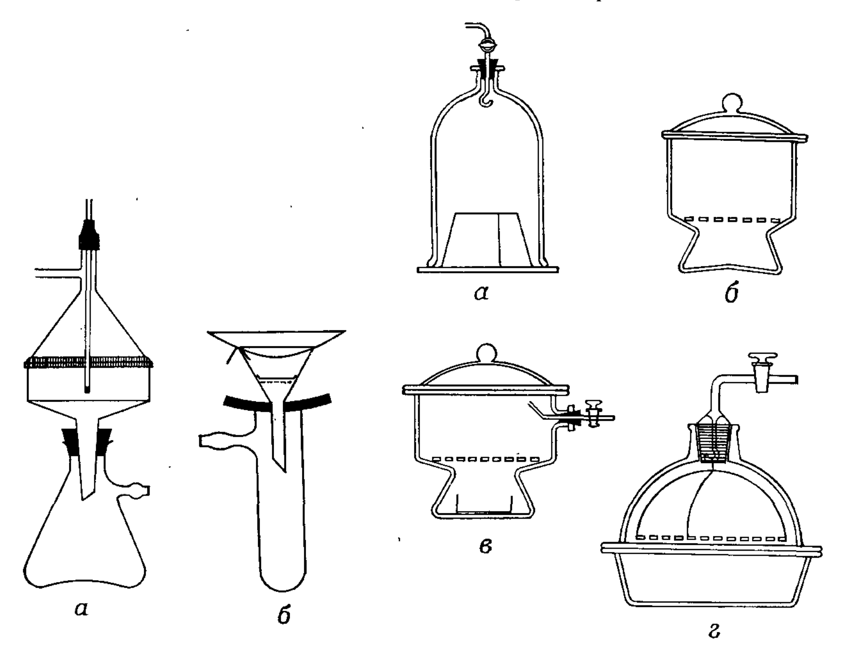


Рис. 520. Сушка п и фильтровании.

а — сушка твердых веществ теплым воздухом на воронке Бюхнера; *б* — подогрев воздуха теплым часовым стеклом при сушке веществ на пористой пластинке Витта.

Рис. 521. Осушительные колокола и эксикаторы.

а — осушительный колокол; *б* — эксикатор Шейблера; *в* — вакуумный эксикатор Шейблера; *г* — эксикатор для сушки с подогревом.

паров растворителя с воздухом может взорваться в контакте с проволочной спиралью нагревательного устройства.

При сушке мелкокристаллических веществ на их поверхности может образоваться плотная корка, значительно снижающая скорость осушения. В этих случаях осушаемое вещество в процессе сушки следует многократно перемешать или растереть в ступке.

В последние годы в промышленной и лабораторной практике стали применять сушилки, в которых в качестве источника тепла используют *инфракрасные лампы*. При этом осушаемое вещество обогревают лучами с длиной волны от 10 000 до 30 000 Å, которые имеют достаточную проникающую способность, но не вызывают химических изменений в веществе. Инфракрасное облучение дает возможность осуществить быстрый приток тепла к веществу, несмотря на малую теплопроводность воздушного слоя, поэтому сушка протекает со значительно бóльшей скоростью и при значительно более низкой температуре, чем при обычном нагревании веществ. В простейшем варианте инфракрасную лампу помещают на расстоянии

нескольких дециметров над осушаемым веществом, которое рассыпают в виде тонкого слоя в чашке или на часовом стекле.

Другой способ сушки основан на использовании *тепла*, выделяющегося, когда твердое вещество помещают в высокочастотное электрическое поле. Этот способ очень удобен для высушивания толстых слоев вещества [31].

Для обезвоживания веществ воздухом, осушаемым химическими реагентами, употребляют *эксикаторы и сушильные колокола*. Высушивание проходит тем быстрее, чем больше разница в давлении водяных паров над осушаемым веществом и над осушающим реагентом. Максимальная достижимая степень высушивания определяется целиком природой реагента. Поскольку водяные пары перемещаются в эксикаторе вследствие диффузии или конвекционных токов, сушка в эксикаторе происходит относительно медленно. Некоторые типы эксикаторов изображены на рис. 521. Широко распространен *эксикатор Шейблера* (рис. 521, *б*), используемый также как *вакуумный эксикатор* (рис. 521, *в*) (см. ниже). Вместо эксикаторов иногда употребляют *сушильные колокола*, устанавливаемые на притертых стеклянных пластинах (рис. 521, *а*). Осушающий реагент помещают непосредственно на дно эксикатора или же в стеклянную или фарфоровую чашку. Чашку или часовое стекло с осушаемым веществом устанавливают над осушающим реагентом на сетке или фарфоровой пластинке с отверстиями.

Скорость осушения в эксикаторах значительно снижается при повышении температуры осушаемого вещества. В виду того что при повышенной температуре упругость водяных паров над осушающим реагентом выше, а его осушающая эффективность ниже, были предложены специальные эксикаторы для сушки при повышенной температуре с размещением осушающего реагента в холодной зоне. В *обогреваемом эксикаторе Руппе* (рис. 521, *г*) осушаемое вещество находится на дне, а сосуд с осушающим реагентом помещают на никелированную латунную сетку, которую подвешивают в верхней части эксикатора. Нижнюю часть эксикатора нагревают на водяной бане. Чаще всего при использовании таких эксикаторов применяют вакуум.

В качестве осушающих реагентов в эксикаторах и осушительных колоколах употребляют концентрированную серную кислоту, пятиокись фосфора, хлористый кальций плавленое едкое кали, силикагель и т. п.

5.2. Сушка в вакууме

Сушка веществ в эксикаторах при атмосферном давлении проходит медленно из-за того, что воздушный слой над осушаемым веществом и над осушающим реагентом неподвижен и скорость диффузии водяных паров в воздухе невелика. Эвакуирование эксикатора ускоряет продвижение молекул воды между веществом и осушителем, вследствие чего скорость сушки повышается. При сушке в вакууме при низких температурах имеет место следующая зависимость [17]:

$$\frac{\Delta P}{\pi}=\frac{Fl}{KW},$$

где ΔP — разность давления водяных паров над осушаемым и осушающим веществами; π — давление воздуха в эксикаторе; F — скорость осуше-

ния; l — расстояние между осушаемым и осушающим веществами; K — константа диффузии при 1 *мм рт. ст.*; W — плотность водяных паров.

Кроме того, на процесс сушки влияют размер и форма эксикатора.

Для сушки веществ в вакууме при комнатной температуре чаще всего используют *эксикатор Шейблера*, снабженный тубусом с краном (рис. 521, *в*).

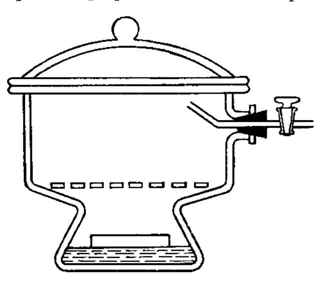
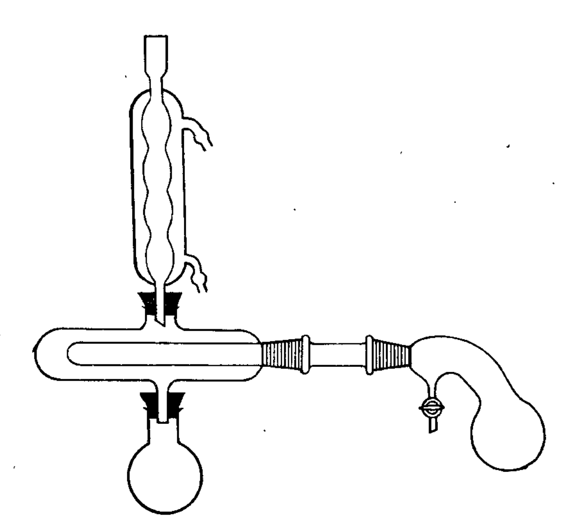


Рис. 522. Видоизмененный эксикатор Шейблера для достижения высокого вакуума при помощи водоструйного насоса.

Для сушки веществ в вакууме при повышенной температуре используют *эксикатор Руппе* (рис. 521, *г*). Вакуум в эксикаторах создается обычно водоструйным насосом, пришлифованную часть крышки и кран смазывают вазелином или специальной эксикаторной смазкой. При эвакуировании нового эксикатора следует соблюдать меры предосторожности, так как толстостенный стеклянный сосуд от сильного толчка или вследствие какого-либо дефекта стекла может под вакуумом взорваться. Смазанный эксикатор должен держать вакуум не менее 24 *час*.

Гор [20] описал способ, позволяющий достигнуть в эксикаторе Шейблера высокого вакуума при помощи водоструйного насоса. В эксикатор



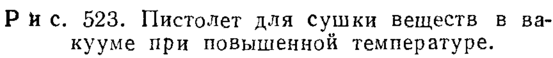


Рис. 523. Пистолет для сушки веществ в вакууме при повышенной температуре.

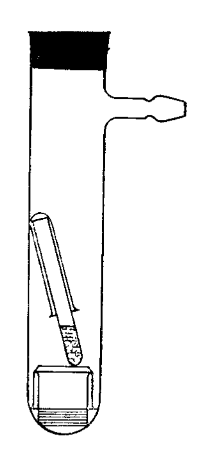


Рис. 524. Сушка небольших количеств веществ в вакууме.

над слоем серной кислоты помещают чашку Петри с 20—25 *мл* эфира (рис. 522). Затем эксикатор эвакуируют водоструйным насосом до тех пор, пока через открытый кран не испарится весь эфир. Серная кислота поглощает остатки паров эфира и давление в эксикаторе быстро понижается до 1 *мм рт. ст.* Недостаток этого способа состоит в том, что серная кислота постепенно восстанавливается эфиром.

Для вакуумной сушки меньших количеств веществ при повышенной температуре удобно устройство, известное в лабораторной практике под названием «*осушительный пистолет*» [5] (рис. 523). Вещество нагревается

парами кипящей жидкости; осушающий реагент помещают в специальную колбу в ненагреваемой части прибора.

Устройство для сушки в вакууме небольших количеств веществ, например для сушки аналитических образцов, можно изготовить из *пробирки для отсасывания* (рис. 524). На дно пробирки помещают небольшой сосуд с осушающим реагентом (чаще всего с пятиокисью фосфора), который покрывают другим бо́льшим сосудом или крышкой. Пробирку с веществом предохраняют от попадания загрязнений, закрывая ее другой пробиркой

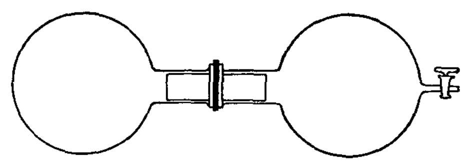


Рис. 525. Устройство для сушки больших количеств веществ в вакууме при повышенной температуре.

большего диаметра или кусочком фильтровальной бумаги. Для сушки низкоплавких веществ при обычной температуре, а также термически нестойких веществ пробирку для отсасывания присоединяют на несколько часов к масляному насосу. Аналогичное устройство для сушки больших количеств веществ описал Пингерт [36] (рис. 525). Оно состоит из двух колб, одна из которых снабжена трубкой с краном. В эту колбу помещают осушающий реагент, а в другую — осушаемое вещество. Плотное соединение обеих колб достигается за счет резиновой прокладки, в которую продета направляющая трубка. Преимущество этого устройства состоит в том, что периодическим встряхиванием можно обновлять поверхность осушаемого вещества и осушителя.

При термической вакуумной сушке для полного удаления остатков растворителя после кристаллизации достаточно обычно 30—60 *мин*. Если же растворитель участвует в образовании кристаллической решетки вещества, то даже многочасовая сушка при нагревании часто не приводит к полному его удалению.

5.3. Сушка в вакууме при низкой температуре

Термически нестойкие вещества сушат при температурах ниже 0°. При этом осушаемое вещество замораживают под вакуумом, а водяные пары отводятся в холодильник или поглощаются осушающим реагентом. Этот метод сушки подробно описан в разделе, посвященном лиофильной сушке (стр. 316).

5.4. Азеотропная отгонка

При сушке твердых веществ, так же как и при осушении жидкостей, можно удалять воду в виде одной из составляющих низкокипящей азеотропной смеси. Аткинс и Вильсон [6] описали, например, высушивание некоторых сахаров отгонкой воды со спиртом и бензолом. Другим примером такого способа осушения твердых веществ является удаление кристаллизационной воды из щавелевой кислоты путем отгонки воды с четыреххлористым углеродом [14]. Азеотропную отгонку можно проводить и при пониженном давлении. Так, термически нестойкие вещества сушат отгонкой воды с ксилолом при 20—25° и давлении 9—12 *мм рт. ст.* [37].

5.5. Экстракция

В некоторых случаях твердое вещество можно обезвоживать экстракцией растворителем, который хорошо смешивается с водой и в котором твердое вещество не растворяется или растворяется плохо. Этим способом можно быстро высушить вещество после кристаллизации из воды, если промыть его на фильтре спиртом, а затем эфиром.

5.6. Другие способы сушки

Некоторые мелкокристаллические вещества даже после отсасывания удерживают значительную часть водного маточного раствора, вследствие чего продолжительность процесса их сушки увеличивается, а вещество загрязняется остатками маточного раствора. В таком случае рекомендуется растворить влажное вещество в каком-либо органическом растворителе, не смешивающемся с водой (например, в бензоле, эфире, хлороформе, четыреххлористом углероде, петролейном эфире), и отделить водный слой в делительной воронке. Органический слой можно затем досушить при помощи осушителя или азеотропной перегонкой. Заключительной операцией является отгонка растворителя.

Очень удобным методом сушки (с одновременным удалением механических загрязнений) является возгонка, особенно вакуумная. Определение содержания воды в органических растворителях описано на стр. 592.

6. ВЫСУШИВАНИЕ СТЕКЛЯННОЙ ПОСУДЫ

При проведении реакций, которые тормозятся присутствием небольших количеств воды, необходимо учесть адсорбционные свойства поверхности стеклянных сосудов.

Один из способов осушения тонкостенных сосудов состоит в равномерном нагревании всей поверхности светящимся пламенем и высасывании влажного воздуха через трубочку, опущенную до дна сосуда. Однако, поскольку воздух в лаборатории обычно довольно влажный, таким путем не удается достигнуть полного осушения. Поэтому для окончательного осушения рекомендуется перед употреблением ополоснуть сосуд небольшим количеством абсолютированного растворителя.

ЛИТЕРАТУРА

Обзорные работы

1. Мортон А. А., Лабораторная техника в органической химии, Госхимиздат, М., 1941.
2. Perry J. H., Chemical Engineers Handbook, 2 ed., p. 1522, McGraw-Hill, New York — London, 1941.
3. Weissberger A., ed., Technique of Organic Chemistry, vol. 3, Interscience Publishers, New York — London, 1950.
4. Вейганд К., Методы эксперимента в органической химии, ИЛ, М., 1950.

Оригинальные работы

5. Abderhalden E., Biochemische Arbeitsmethoden, Bd. 1, S. 296, Berlin.
6. Atkins W. R. G., Wilson E. G., J. Chem. Soc., **107**, 916 (1915).
7. Barnitt J. B., Derr R. B., Scripture E. W., Ind. Eng. Chem.. Anal. Ed., **2**, 355 (1930).

8. Baxter G. P., Starkweather H. W., J. Am. Chem. Soc., **38**, 2038 (1916).
9. Belcher R., Analyst, **71**, 236 (1946).
10. Bocher G., Chimie et industrie, **58**, 31 (1947).
11. Böhm G., Chem. Ztg., **53**, 323 (1929).
12. Bower J. H., Research Natl. Bur. Standards, **33**, 199 (1944).
13. Bremner J. G. M., Coats R. R., Hodgson M. A. E., англ. пат. 630149 (1949).
14. Кларк Т., Дэвис А. В., Синтезы органических препаратов, сб. **1**, стр. 108, ИЛ, М., 1949.
15. McCulloch L., пат. США 2389380 (1945); C. A., **40**, 1000 (1946).
16. Dogilbert F., франц. пат. 864988 (1941).
17. Ede A. J., J. Soc. Chem. Ind. (London), **68**, 330 (1949).
18. Frankenhoff C. A., пат. США 2470346 (1949); C. A., **44**, 808 (1950).
19. Fuqua M. C., пат. США 2481211 (1949); C. A., **44**, 2544 (1950).
20. Gore M. C., J. Am. Chem. Soc., **28**, 834 (1906).
21. Guinot H. M., пат. США 2412215 (1946); C. A. **41**, 1234 (1947).
22. Hartley H., Raikes H. R., J. Chem. Soc., **127**, 524 (1925).
23. Horsley L. H., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **19**, 508 (1947).
24. Human J. P. E., Mills J. A., Chem. & Ind., **1948**, 243.
25. Hyman M., J. Soc. Chem. Ind., **47**, 86T (1928).
26. Jaubert G. P., франц. пат. 942343 (1949).
27. La Lande W. A., пат. США 2388616 (1945); C. A., **40**, 780 (1946).
28. La Lande W. A., канад. пат. 432167 (1945); C. A., **40**, 1704 (1946).
29. Lund H., Bjerrum J., Ber., **64**, 210 (1931).
30. Manley J. J., J. Chem. Soc., **121**, 331 (1922).
31. Mann C. A., Ceaglske N. H., Olson A. C., Ind. Eng. Chem., **41**, 1686 (1949).
32. Meissner H. P., Stokes C. A., Ind. Eng. Chem., **36**, 816 (1944).
33. Meissner H. P., Stokes C. A. et al., Ing. Eng. Chem., **36**, 917 (1944).
34. Niemierko W., Acta Biol. Exptl., **14**, 195 (1947).
35. Othmer D. F., англ. пат. 623991 (1949); C. A., **44**, 654 (1950).
36. Pingert F. P., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **15**, 175 (1943).
37. Porsche J. D., Josh G., пат. США 2374455 (1945); C. A., **40**, 255 (1946).
38. Porter J. L., пат. США 2487474 (1949); C. A., **44**, 2190 (1950).
39. Roberts H. M., Bury C. R., J. Chem. Soc., **123**, 2037 (1923).
40. Schlesinger H. I., Martin A. W., J. Am. Chem. Soc., **36**, 1590 (1914).
41. Sidgwick V., J. Chem. Soc., **117**, 1340 (1930).
42. Силин Н. Ф., Мосинская Н. К., Ж. анал. хим., **2**, 210 (1947).
43. Smith G. F., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **1**, 72 (1929).
44. Smith G. F., Ind. Eng. Chem., **19**, 411 (1927).
45. Smith G. F., Brown M., Ross J. F., Ind. Eng. Chem., **16**, 20 (1924).
46. Spaeth C. P., Hutchins E. G. F., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 8, 29 (1936).
47. Taylor R., J. Soc. Chem. Ind., **53**, 193T (1934).
48. Willard H. H., Smith G. F., J. Am. Chem. Soc., **44**, 2255 (1922).
49. Young S., J. Chem. Soc., **81**, 707 (1902).
50. Zabel H. W., Chem. Industries, **60**, 37 (1947).

ГЛАВА **XXII**

Очистка растворителей

М. ПРОТИВА

1. ВВЕДЕНИЕ

1.1. Общие сведения о растворителях

Ввиду того что количество используемого растворителя во много раз превосходит количество растворенного в нем вещества, ясно, что даже относительно небольшое содержание примесей в растворителе может неблагоприятно влиять на ход работы. Поэтому, прежде чем приступить к работе с растворителями, необходимо знать степень чистоты растворителей, и при наличии нежелательных примесей их необходимо очищать. В зависимости от того, для чего будет использован растворитель, и от характера присутствующих в нем примесей применяемые методы очистки могут быть весьма разнообразными. В настоящей главе мы рассмотрим лишь обычные способы очистки наиболее употребительных растворителей.

Свойствам растворителей, методам их очистки и анализа посвящено большое число обзорных работ (см., например, [1, 3—7, 9—16]). Токсикология растворителей подробно рассмотрена в книгах Браунинга [2] и Лемана и Флэрш [8].

В чистом состоянии большинство органических растворителей представляют собой индивидуальные вещества и, следовательно, характеризуются определенными константами (температуры кипения и плавления, рефракция, удельный вес и т. д.). Определение этих констант, особенно температуры кипения, может быть использовано для оценки степени чистоты растворителей. Наряду с этим используются некоторые растворители, которые, по существу, не являются индивидуальными, а представляют собой смеси веществ. К ним относятся, например, петролейный эфир, бензин и т. д. Для оценки чистоты таких растворителей вместо температуры кипения определяют кривую перегонки (стр. 256) или интервал температур, в котором перегоняется данный растворитель. Перегонка (см. стр. 213) или фракционная перегонка (см. стр. 217) — самые простые операции, при помощи которых осуществляют очистку растворителей. Само собой разумеется, что любой растворитель, используемый в лаборатории, должен быть по крайней мере перегнан.

1.2. Безводные растворители

Для работы часто требуется, чтобы растворители не содержали следов воды. Приготовление так называемых *абсолютных растворителей* — одна из наиболее обычных операций в лаборатории органической химии. Способы осушения отдельных растворителей (см. также стр. 580) будут приведены ниже. Здесь мы укажем лишь общие правила обращения с безводными растворителями. Такие растворители хранят в хорошо закрытых

склянках, а при их перегонке весь прибор (перегонную колбу, холодильник, алонж, приемник и т. п.) предварительно высушивают. Процесс перегонки ведут без доступа влаги воздуха. Для этого алонж снабжают хлоркальциевой трубкой. Обычно первую порцию дистиллята, которая служит для промывки всей аппаратуры, отбрасывают.

В связи с приготовлением абсолютных растворителей необходимо остановиться на *способах определения количества воды* в органических растворителях. Некоторые из этих способов очень просты. Так, например, в этиловом спирте содержание воды устанавливают довольно точно путем определения плотности. В случае большинства органических растворителей пригоден фотометрический метод определения воды [78]. Для определения воды в ацетоне был рекомендован спектрографический метод [43].

В последнее время все большее распространение находит метод определения содержания воды в органических жидкостях *титрованием по Фишеру*. Этот способ заключается в прямом титровании влажного материала раствором Фишера [41]. При этом реактив Фишера одновременно служит и как индикатор. Реактив Фишера представляет собой коричневый раствор иода и сернистого газа в пиридине и метиловом спирте. Был предложен следующий механизм реакции этого реактива с водой [73]:

$$I_2 + SO_2 + 3\,C_5H_5N + H_2O \longrightarrow 2\,[C_5H_5\overset{+}{N}H]I^- + C_5H_5\overset{+}{N}{-}SO_3^- \quad (1)$$

$$C_5H_5N^+{-}SO_3^- + CH_3OH \longrightarrow [C_5H_5\overset{+}{N}H]\,CH_3OSO_2O^- \quad (2)$$

Реактив Фишера может быть приготовлен по следующему рецепту: 84,7 *г* иода растворяют в смеси 269 *мл* абсолютного пиридина и 667 *мл* абсолютного метанола. Раствор охлаждают льдом и осторожно прибавляют 64 *г* жидкого сернистого ангидрида. Содержание воды в используемом метаноле и пиридине не должно превышать 0,1%. Образовавшийся темно-коричневый раствор наливают в бюретку, снабженную хлоркальциевой трубкой. Титрование проводят как обычно, конец реакции определяют по неизменяющейся окраске реактива (в присутствии воды окраска сразу исчезает). Реактив стандартизуют при помощи метанола, разбавленного точно известным количеством воды.

Реактив Фишера нельзя применять для определения воды в кетонах или альдегидах или в присутствии небольших количеств этих веществ в анализируемых растворителях. Для удаления альдегидов и кетонов прибавляют 2%-ный пиридиновый раствор цианистого водорода, под действием которого альдегиды и кетоны превращаются в циангидрины [30]. Было предложено использовать реактив Фишера для определения оксикислот, ангидридов кислот, карбонильных производных и гидратационной воды в солях [29].

Рассмотрим теперь методы очистки отдельных растворителей.

2. УГЛЕВОДОРОДЫ

2.1. Петролейный эфир, пентан, гексан, гептан, лигроин и бензин

Упомянутые алифатические углеводороды характеризуются следующими температурами кипения: петролейный эфир 30—50° (—65°), технический пентан 33—39°, технический гексан 60—69°, чистый гексан 68,7°, технический гептан 90—100°, чистый *н*-гептан 98,4°, лигроин 80—110°; высшие бензиновые фракции кипят выше 110°.

Отдельные фракции очищают прежде всего фракционной перегонкой на колонке (см. стр. 218). При этом не рекомендуется использовать фракции, интервал температуры кипения которых превышает 30°. В отдельных бензиновых фракциях обычно, кроме предельных углеводородов, содержатся также и непредельные. Для удаления последних соответствующую фракцию встряхивают с небольшим количеством серной кислоты или олеума (до 12 *час*, лучше всего на качалке). Физер [4] указывает, что на этой стадии удаляется главная часть непредельных углеводородов. После отделения серной кислоты рекомендуется еще встряхивание с раствором перманганата калия, обработанного серной кислотой. Затем углеводородный слой тщательно промывают водой, подсушивают хлористым кальцием, досушивают тонко нарезанным натрием и перегоняют.

Лучше всего прибавить к влажной углеводородной фракции после отделения воды приблизительно 5 вес.% безводного хлористого кальция и оставить ее стоять в течение 1—2 дней, периодически встряхивая. Затем прозрачную жидкость сливают через фильтр в сухую колбу и прибавляют приблизительно 1 вес. % металлического натрия в виде мелких кусочков или тонкой проволоки. Колбу закрывают пробкой с хлоркальциевой трубкой и оставляют стоять на 1—2 дня. Затем жидкость переливают в сухую колбу, прибавляют еще несколько свеженарезанных кусков натрия и перегоняют с соблюдением вышеуказанных правил перегонки абсолютных растворителей.

Для приготовления чистого гексана была рекомендована азеотропная перегонка с *трет*-бутиловым спиртом [42]. Температура кипения азеотропной смеси, содержащей 22% *трет*-бутилового спирта, составляет 63,7°. Спирт после перегонки удаляют промыванием водой. Метод особенно подходит для освобождения гексана от бензола, который образует с *трет*-бутиловым спиртом азеотроп, кипящий на 10° выше (73,9°).

Для разделения углеводородных фракций был разработан метод, заключающийся в обработке нитрующей смесью и в последующем восстановлении цинком и соляной кислотой [77]. Для этого 250 *мл* бензина или гексана кипятят 1 *час* на водяной бане (в приборе на шлифах с обратным холодильником) со смесью 28 *мл* концентрированной серной кислоты и 20 *мл* дымящей азотной кислоты. После охлаждения органическую фазу отделяют и встряхивают с серной кислотой порциями по 30 *мл* до тех пор, пока свежая порция кислоты не перестанет окрашиваться. Затем перегоняют на водяной бане с небольшим количеством серной кислоты, к дистилляту прибавляют 2,5 *г* порошка цинка и небольшое количество воды и при интенсивном перемешивании прикапывают немного концентрированной соляной кислоты.

Для химической очистки насыщенных алифатических углеводородов можно использовать хлорсульфоновую кислоту [59]. Смесь углеводорода и кислоты оставляют на 20 дней при комнатной температуре или кипятят несколько часов с обратным холодильником; после охлаждения органический слой отделяют, промывают разбавленным раствором едкого натра, сушат хлористым кальцием или сернокислым натрием и перегоняют.

2.2. Алициклические углеводороды

Из алициклических углеводородов в качестве растворителя наиболее часто применяют *циклогексан*. В чистом виде он имеет т. кип. 80,7°/760 *мм рт. ст.* С водой образует азеотропную смесь, содержащую 91% углеводорода и кипящую при 69°/760 *мм рт. ст.*

Обычно циклогексан содержит примесь бензола, который нельзя отделить перегонкой, поскольку бензол и циклогексан имеют практически одинаковые температуры кипения. Кроу и Смит [35] рекомендуют для удаления бензола проводить нитрование при комнатной температуре встряхиванием со смесью концентрированных азотной и серной кислот. После

отделения углеводород несколько раз промывают водой и перегоняют его над натриевой проволокой.

Небольшие количества бензола можно отделить от циклогексана адсорбцией на силикагеле [21]; более эффективным является фильтрование через колонку, верхняя часть которой наполнена силикагелем, а нижняя — щелочной окисью алюминия [49].

Относительно редко в лаборатории применяют *метилциклогексан* (т. кип. 101°/760 *мм*). Для его очистки можно использовать те же методы, которые применяют для очистки циклогексана.

В некоторых случаях в качестве растворителя применяют *декалин*. Продажный продукт с т. кип. 192°/760 *мм* представляет собой смесь *цис*- и *транс*-декагидронафталинов. Для его очистки Бунге [3] рекомендует следующий способ.

Декалин, содержащий в качестве примесей перекиси и тетралин, встряхивают несколько раз с концентрированной серной кислотой до тех пор, пока свежая порция кислоты не перестанет окрашиваться. Затем углеводородный слой промывают водой, разбавленным раствором едкого натра и снова водой, подсушивают сернокислым кальцием или хлористым кальцием и высушивают окончательно натрием или фильтрованием через силикагель.

2.3. Ароматические углеводороды

Бензол и его гомологи (толуол и технический ксилол) чрезвычайно широко применяют в качестве растворителей. При работе с ними следует соблюдать осторожность, так как они весьма ядовиты. Их грубую очистку осуществляют перегонкой с последующей сушкой металлическим натрием.

Бензол образует с водой азеотропную смесь, с температурой кипения ниже температуры кипения бензола; поэтому при перегонке влажного бензола эта смесь отгоняется в первых порциях дистиллята. Этим способом можно обезвоживать не только бензол, но и толуол и ксилол. Для этого первые порции дистиллята (которые разделяются на два слоя или перегоняются в виде мутной жидкости) отбрасывают. Как только начнет перегоняться прозрачная жидкость, ее можно считать безводной.

Бензол имеет т. кип. 80°, толуол — 111°, ксилол — около 140°.

Часто требуется, чтобы бензол не содержал тиофена. В сыром бензоле тиофен содержится в незначительном количестве, и удалить его перегонкой не удается, так как его температура кипения (84°) близка к температуре кипения бензола.

Наиболее простой способ отделения тиофена, приведенный Физером [4], состоит в многократном встряхивании сырого бензола с концентрированной серной кислотой. На 1 *л* бензола берут 80 *мл* кислоты и встряхивание проводят в течение 1,5 *час* при комнатной температуре. Первая порция кислоты при этом окрашивается в темный цвет. Ее отделяют в делительной воронке, а бензол встряхивают с новой порцией кислоты. Очистку серной кислотой повторяют до тех пор, пока она не станет давать слабо-желтое окрашивание. Обычно достаточно трехкратного встряхивания, после чего бензол отделяют и перегоняют. При обработке больших количеств бензола встряхивание можно заменить энергичным перемешиванием.

При удалении этим способом серусодержащих веществ из толуола и ксилола необходимо принимать во внимание, что эти углеводороды сравнительно легко сульфируются. Поэтому их нельзя долго встряхивать (достаточно 30 *мин*), а температура не должна подниматься выше 30° [4].

В настоящее время для удаления тиофена часто применяют никель Ренея (100 *мл* бензола кипятят с 10 *г* никеля Ренея в колбе с обратным холодильником) [27, 64, 67]. Этим способом бензол, содержащий 1% тиофена, полностью очищается за 15 *мин* [44]. Способ очень прост и эффективен.

Описаны и другие способы удаления тиофена из бензола, например при помощи безводного хлористого алюминия [51] или раствора окиси ртути в разбавленной уксусной кислоте ([11], стр. 73; [23]).

Проба на присутствие тиофена в бензоле (*индофениновая реакция*) проводится следующим образом.

Раствор 10 *мг* изатина в 1 *мл* концентрированной серной кислоты встряхивают с 3 *мл* бензола. В случае присутствия тиофена появляется сине-зеленая окраска [4].

Технический ксилол представляет собой смесь трех изомеров: *о*-ксилола (т. кип. 144,4°), *п*-ксилола (т. кип. 138,3°), *м*-ксилола (т. кип. 139,1°) с преобладанием последнего. Индивидуальные ксилолы используют в качестве растворителей для специальных физико-химических работ и применяют как исходные вещества в органическом синтезе. Ниже описаны некоторые способы выделения индивидуальных изомеров из технического ксилола.

о-Ксилол относительно легко можно отделить фракционной перегонкой на эффективной колонке. Полученный таким образом продукт очищают далее сульфированием, превращением образующейся сульфокислоты в натриевую соль, ее кристаллизацией и гидролизом перегретым паром в растворе, содержащем серную кислоту [32].

Для разделения смеси *м*- и *п*-ксилолов, полученных фракционной перегонкой, можно использовать методы частичного гидролиза продуктов сульфирования [33]. 100 ч. смеси углеводородов сульфируют 120 ч. 26%-ного олеума и продукт реакции перегоняют с водяным паром. Первая небольшая часть дистиллята отбрасывается; затем перегоняется практически чистый *м*-ксилол. При охлаждении остатка до —10° выпадает *п*-ксилолсульфоновая кислота. Кристаллы отсасывают, промывают разбавленной серной кислотой и гидролизом водяным паром, как указано выше, получают чистый *п*-ксилол.

Для выделения *м*-ксилола смесь углеводородов селективно сульфируют рассчитанным количеством 50—70%-ной серной кислоты при 85—95° и пониженном давлении. Реакцию проводят в приборе, позволяющем осуществить отгонку азеотропной смеси с водой, отделение воды и возвращение органического слоя в реакционную колбу. Реакция считается законченной, когда отделяется рассчитанное количество воды. Смесь, оставшуюся в реакционной колбе, смешивают с водой, отделяют непрореагировавшие углеводороды, а водный раствор *м*-ксилолсульфоновой кислоты обрабатывают перегретым паром при 140° [34].

Изомерные ксилолы существенно отличаются друг от друга по температуре замерзания: *о*-ксилол замерзает при —25°, *м*-ксилол — при — 48° и *п*-ксилол — при 13°. Таким образом из смеси ксилолов можно относительно легко выкристаллизовать *п*-ксилол, который очищают дальше дробной кристаллизацией [25, 50, 76] или через стадию образования молекулярного комплекса с четыреххлористым углеродом [39].

Относительно реже в качестве растворителей применяют этилбензол (т. кип. 136,2°) и изопропилбензол (т. кип. 152,4°). Обычно для их очистки достаточно перегонки над натрием.

Отличным растворителем является тетралин (т. кип. 207,6°). Поскольку тетралин получают частичным гидрированием нафталина, он иногда бывает загрязнен как исходным углеводородом, так и продуктом его полного гидрирования — декалином. Для отделения этих примесей был предложен [83] способ, согласно которому нафталин осаждают пикриновой кислотой в виде

пикрата, а остаток сульфированием переводят в тетралин-6-сульфокислоту. Натриевую соль этой кислоты перекристаллизовывают из воды, растворяют в 60%-ной серной кислоте и разлагают перегретым водяным паром. Принимая во внимание легкость образования перекисей, чистый тетралин рекомендуется хранить без доступа воздуха [3].

3. ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Для очистки хлорированных углеводородов их промывают концентрированной серной кислотой до прекращения окрашивания последней. После разделения органический слой промывают водой, растворами щелочей, карбонатами или бикарбонатами щелочных металлов и высушивают сульфатом натрия или кальция, хлористым кальцием, безводной содой или поташом и затем окончательно пятиокисью фосфора. Совершенно *недопустимо сушить хлорированные углеводороды натрием* или твердыми щелочами. В виду того что хлорированные углеводороды сравнительно легко подвергаются термическому и фотохимическому разложению (неочищенные препараты в большей степени, чем чистые), их рекомендуется хранить в темных склянках. В качестве стабилизаторов используют N-этилморфолин и углекислый натрий [3].

3.1. Метиленхлорид

Метиленхлорид имеет температуру кипения, близкую к температуре кипения эфира (40°), и в ряде случаев превосходит его по растворяющей способности. В отличие от эфира он не горюч, и его удельный вес выше единицы (d_4^{15} 1,33). С водой образует азеотропную смесь, содержащую 98,5% метиленхлорида и кипящую при 38,1°.

Для обычной лабораторной работы продажный продукт достаточно чист. Для специальных целей рекомендуется промывание водой, встряхивание с концентрированной серной кислотой или с серной кислотой и затем с водным раствором едкого натра. Метиленхлорид промывают водой, сушат хлористым кальцием или поташом и перегоняют [3].

Фогель [80] описал следующий метод очистки. Продажный продукт перегоняют и собирают фракцию, кипящую при 40—41°. Затем ее промывают 5%-ным раствором соды и водой, сушат и снова перегоняют на колонке; т. кип. 40°/763 *мм рт. ст.*

Как и другие галогенопроизводные, метиленхлорид рекомендуется хранить в темных склянках. Для его сушки *запрещается использовать щелочные металлы* (опасность взрыва!).

3.2. Хлороформ

Хлороформ (т. кип. 61°) обычно стабилизируют прибавлением 1% этилового спирта, который связывает образующийся из хлороформа фосген. Для удаления спирта хлороформ встряхивают с концентрированной серной кислотой, промывают водой, высушивают и перегоняют [4].

По другой методике [54] одновременное удаление воды и спирта осуществляют следующим образом: сначала оставляют хлороформ на 24 часа над безводным хлористым кальцием, затем его декантируют через фильтр и перегоняют в сухом приборе.

Наилучшим осушителем для хлороформа является пятиокись фосфора. Иногда используют и хлористый кальций, но по некоторым литературным

данным ([1], стр. 49) при этом образуется фосген. *Категорически воспрещается сушить хлороформ металлическим натрием.*

Хлороформ хранят в темных склянках, так как свет ускоряет его окисление до фосгена. Пробу на присутствие фосгена проводят следующим образом ([1], стр. 49).

К 10 *мл* хлороформа прибавляют водный раствор гидроокиси бария. В случае наличия фосгена на границе между хлороформом и водой не образуется мути. Очень чувствительную пробу разработал Розенталер [70]: 1 *мл* 1%-ного раствора *п*-диметиламинобензальдегида и дифениламина в ацетоне встряхивают с испытуемым образцом хлороформа. При содержании 0,01% фосгена после 15 *мин* стояния возникает интенсивно желтая окраска. При помощи этой реакции можно обнаружить 0,005% фосгена в хлороформе.

3.3. Четыреххлористый углерод

Четыреххлористый углерод имеет т. кип. 76,7°. С водой он образует азеотропную смесь с содержанием 95,9% четыреххлористого углерода, кипящую при 66°/760 *мм*. При 25° в 100 *мл* воды растворяется 0,077 *г* четыреххлористого углерода, а в 100 *мл* четыреххлористого углерода растворяется 0,01 *г* воды.

Продажный четыреххлористый углерод иногда загрязнен небольшим количеством сероуглерода, который удаляют встряхиванием с $^1/_{10}$ частью (по объему) смеси концентрированного раствора едкого кали и спирта при 60°. Встряхивание повторяют два или три раза, затем органический слой промывают водой, перемешивают при 25° с небольшими порциями концентрированной серной кислоты до тех пор, пока она не перестанет окрашиваться, затем снова промывают водой, высушивают хлористым кальцием и перегоняют [4]. Для окончательной сушки можно применять пятиокись фосфора. *Использование металлического натрия недопустимо.*

Очень хорошее высушивание получается методом, описанным выше для осушения бензола, т. е. азеотропной перегонкой. Вода удаляется с первыми (мутными) порциями дистиллята. Как только начнет перегоняться прозрачная жидкость, ее можно считать безводной.

3.4. Трихлорэтилен, тетрахлорэтилен, этиленхлорид, симметричный тетрахлорэтан

Температуры кипения: трихлорэтилен 87°, тетрахлорэтилен 121°, этиленхлорид 83—84°, тетрахлорэтан 147°.

Трихлорэтилен ($CHCl{=}CCl_2$) образует с водой азеотропную смесь с т. кип. 73,6°, содержащую 94,6% трихлорэтилена. Влажный трихлорэтилен со временем разлагается подобно хлороформу с образованием хлористого водорода, окиси углерода и фосгена. Наличие хлористого водорода и фосгена проверяют следующим образом: 0,1 *г* бензидина растворяют в 20 *мл* трихлорэтилена и раствор оставляют стоять на 24 *час* без доступа воздуха. Образование мути указывает на наличие хлористого водорода, а выпадение желтого осадка — на наличие фосгена [3].

Для очистки трихлорэтилена его встряхивают с раствором едкого кали, затем промывают водой, сушат едким кали или хлористым кальцием и перегоняют на колонке. Для стабилизации трихлорэтилена к нему добавляют 0,001—0,05% смеси 2- и 3-*трет*-бутил-4-оксианизолов [23].

Тетрахлорэтилен ($CCl_2{=}CCl_2$) с водой также образует азеотропную смесь, которая содержит 84,2% тетрахлорэтилена и кипит при 87,7°. Подобно хлороформу и трихлорэтилену тетрахлорэтилен в присутствии влаги также постепенно разлагается с образованием фосгена и при более длительном хранении — трихлоруксусной кислоты. Ингибиторами этого разло-

жения служат небольшие добавки этанола, эфира, тимола или N-метилморфолина. Для очистки обычно достаточно встряхивания с раствором углекислого натрия с последующей перегонкой. При необходимости перед перегонкой тетрахлорэтилен можно высушить сульфатом натрия или хлористым кальцием [3].

Этиленхлорид (CH_2ClCH_2Cl) является отличным селективным растворителем для стероидов и может быть использован для экстракции этих веществ из природных материалов [4].

симм-Тетрахлорэтан ($CHCl_2CHCl_2$) применяют в качестве растворителя для многих веществ, трудно растворимых в бензоле, уксусной кислоте и т. д. Вследствие его инертности к хлористому алюминию, он является хорошим растворителем для проведения реакции Фриделя — Крафтса. Очистку сырого продукта можно осуществить следующим способом [4].

Тетрахлорэтан нагревают на паровой бане с концентрированной серной кислотой (80 *мл* на 1 *л*) при перемешивании или встряхивании в течение 30 *мин*. После отделения кислоты операцию повторяют со свежей порцией кислоты до тех пор, пока она не перестанет окрашиваться. Затем кислоту отделяют, тетрахлорэтан промывают водой (или, лучше, перегоняют с водяным паром), высушивают хлористым кальцием и перегоняют.

3.5. Хлорбензол

Хлорбензол имеет т. кип. 132°, с водой образует азеотропную смесь, кипящую при 90° и содержащую 71,6% хлорбензола.

Хлорбензол относительно стабильное соединение, для его очистки обычно достаточна тщательная перегонка на колонке. Можно также использовать встряхивание с серной кислотой или перегонку с водяным паром; для сушки применяют хлористый кальций или пятиокись фосфора. В лаборатории хлорбензол иногда используют для перекристаллизации плохо растворимых веществ. Кроме того, он был предложен в качестве среды для проведения перегруппировки Фриса.

4. СЕРУСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

4.1. Сероуглерод

Сероуглерод (т. кип. 46°) используют в качестве растворителя при реакции Фриделя — Крафтса и, сравнительно редко, для кристаллизации или экстракции. Сероуглерод по своей растворяющей способности близок к хлороформу. Он очень легко воспламеняется; известны случаи самовоспламенения сероуглерода даже при нагревании на водяной или паровой бане [4]. Перегонять его следует только на водяной бане при температуре, не превышающей 60°.

Для очистки сероуглерод встряхивают с небольшим количеством ртути, затем с охлажденным насыщенным раствором двухлористой ртути и, наконец, с охлажденным насыщенным раствором перманганата калия [82].

По другой прописи ([1], стр. 50) сероуглерод очищают смешиванием с равным объемом оливкового масла и перегонкой образующейся смеси.

Его сушат хлористым кальцием или пятиокисью фосфора. Нельзя применять для сушки щелочные металлы, так как при этом сероуглерод разлагается со взрывом [3].

4.2. Диметилсульфоксид

Диметилсульфоксид (CH_3SOCH_3), т. кип. 189°/760 *мм* (с разложением) или 85—87°/25 *мм*, имеет ряд преимуществ в качестве растворителя и в настоящее время находит широкое применение. По своей растворяющей способности он близок к диметилформамиду: хорошо растворяет ацетилен, окись этилена, двуокись азота, сернистый ангидрид, многие ароматические вещества, гетероциклические соединения, камфору, смолы, сахара, жиры и т. д. Это бесцветная жидкость без запаха не смешивающаяся с насыщенными алифатическими углеводородами и смешивающаяся в любых отношениях с водой, метанолом, этанолом, этиленгликолем, глицерином, ацетоном, этилацетатом, диоксаном, пиридином и ароматическими углеводородами. Диметилсульфоксид растворяет и неорганические соли. Так, например, при 60° он растворяет 10,6% азотнокислого калия, 21,8% хлористого кальция и приблизительно 0,6% сульфата натрия и хлористого калия.

Диметилсульфоксид нетоксичен и не корродирует металлические сосуды. Вместе с тем он очень гигроскопичен, что следует учитывать при его хранении. Под действием восстанавливающих или окисляющих агентов диметилсульфоксид легко превращается в сульфид или сульфон. Его не следует хранить в контакте с хлорангидридами неорганических и органических кислот (тионилхлорид, хлорокись фосфора, ацетилхлорид, бензоилхлорид), так как под их влиянием диметилсульфоксид быстро разлагается [3, 47].

5. НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

5.1. Алифатические нитросоединения

Из нитропарафинов в качестве растворителей применяют нитрометан (т. кип. 101°), нитроэтан (т. кип. 114°), 1-нитропропан (т. кип. 131°) и 2-нитропропан (120°). Все они представляют собой жидкости, смешивающиеся с большинством обычных органических растворителей; они не смешиваются с водой, парафинами, циклопарафинами, сероуглеродом, этиленгликолем и глицерином. Нитропарафины — отличные растворители для многих органических соединений, в том числе для веществ с высоким молекулярным весом, однако их применение ограничено высокой реакционной способностью. Поэтому нитропарафины нельзя применять для растворения кислот и сильных оснований, восстанавливающих и окисляющих агентов.

В качестве примесей в нитропарафинах могут присутствовать вода, низшие спирты и низшие альдегиды. Их очистку осуществляют обычно фракционной перегонкой. В качестве осушителей используют сульфат натрия, хлористый кальций и пятиокись фосфора. Для стабилизации нитропарафинов при перегонке применяют борную кислоту и ее производные, гидрохинон и т. д. [3].

5.2. Нитробензол

Нитробензол (т. кип. 210°) обладает большой растворяющей способностью, однако его применение ограничено рядом отрицательных свойств. Нитробензол ядовит, поэтому работу с ним необходимо проводить в вытяжном шкафу. Кроме того, при работе с нитробензолом надо учитывать, что

он при температуре кипения действует как окислитель. Нитробензол хорошо растворяет хлористый алюминий и совершенно с ним не реагирует, поэтому его иногда используют в качестве растворителя при реакции Фриделя — Крафтса.

В виду того что нитробензол прекрасно растворяет пикриновую кислоту, его часто используют для извлечения пикриновой кислоты из реакционной смеси после разложения пикратов аминов неорганическими кислотами [13]. Для этой цели нитробензол необходимо очистить от небольших количеств анилина, который часто содержится в нем в виде примеси. Очистку осуществляют перегонкой с водяным паром из смеси нитробензола с разбавленной серной кислотой. После отделения воды нитробензол высушивают хлористым кальцием и перегоняют [4].

6. ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ

6.1. Диэтиловый эфир

Диэтиловый эфир имеет т. кип. 34,5°. Технический продукт обычно содержит 2,5—4% спирта, небольшое количество воды, иногда ацетальдегид.

Для очистки эфира его многократио встряхивают с концентрированным раствором хлористого кальция, затем оставляют стоять на 1—2 дня над безводным хлористым кальцием (приблизительно 10% от веса эфира), фильтруют в сухую колбу и высушивают окончательно тонко нарезанным натрием или натриевой проволокой (0,5—1% от веса эфира). Затем эфир перегоняют в присутствии нескольких кусочков свеженарезанного натрия. Полученный абсолютный эфир хранят над небольшим количеством натрия [11, стр. 72].

Самдаль [71] рекомендует для очистки эфира следующий способ.

1 *л* эфира встряхивают 15 *мин* со 100 *г* порошкообразного железного купороса и 200 *мл* 10%-ной серной кислоты. После оседания порошка прозрачную жидкость сливают в двухлитровую колбу с 20 *г* порошкообразного перманганата калия и 30 *г* едкого кали. Повторяют встряхивание, оставляют стоять на 1 час, фильтруют и перегоняют.

По Брюсу [28] эфир абсолютируют, выдерживая его 14 дней над техническим едким натрием (0,5 *кг* на 3 *л* эфира).

Бернхауэр ([1], стр. 47) рекомендует в качестве осушителя для эфира прокаленный сульфат натрия или пятиокись фосфора, однако применение последней не выгодно, так как она реагирует с эфиром. Физер [4] рекомендует в качестве способа предварительной очистки промывание технического эфира разбавленной серной кислотой (1 : 1) ($^1/_6$ от объема эфира) с последующим осушением и перегонкой.

Эфир, который долгое время находился в контакте с воздухом, как правило, содержит *перекиси*. При перегонке перекиси постепенно накапливаются в перегонной колбе и могут неожиданно взорваться. Поэтому перед перегонкой эфира перекиси необходимо удалить встряхиванием его со свежеприготовленным 5%-ным раствором железного купороса, содержащим небольшое количество серной кислоты. Простой способ удаления перекисей состоит в перегонке эфира с небольшим количеством алюмогидрида лития.

Пейер [69] для удаления перекисей рекомендует встряхивать эфир в течение 3 дней с раствором железного купороса ($^1/_4$ от объема эфира), содержащего 10% серной кислоты. После отделения водного слоя эфир высушивают хлористым кальцием

или натронной известью. Для *обнаружения перекисей* приготовляют реактив из 0,05 *г* титанилсульфата $TiOSO_4$, 100 *мл* воды и 5 *мл* разбавленной серной кислоты. 2—3 *мл* этого реактива встряхивают с 5 *мл* эфира. В присутствии перекисей образуется $TiO_3 \cdot nH_2O$ и появляется желтая окраска [69]. Другой способ обнаружения перекисей описан в работе [33]. Для удаления перекисей и одновременно альдегидов рекомендуется [46] встряхивать эфир с 6%-ным раствором бисульфита натрия и затем с 2 н. едким натром, содержащим 4 *г* перманганата калия на 1 *л* раствора. Эфир высушивают хлористым кальцием и перегоняют, причем в перегонной колбе обязательно оставляют небольшой остаток.

Даслер и Бауэр [36] установили, что при фильтровании эфира, содержащего перекиси, через колонку с активированной окисью алюминия перекиси полностью адсорбируются. Колонка с 82 *г* Al_2O_3 достаточна для очистки 700 *мл* эфира, содержащего значительные количества перекисей.

Существует довольно много работ, посвященных наличию перекисей в эфире, их обнаружению и удалению. Из них мы упомянем только работу Леппера [53].

Повышенные требования предъявляются к качеству эфира, используемого при *реакции Гриньяра*. Для этой цели существуют специальные способы очистки. Лучше всего использовать абсолютный эфир, перегнанный перед реакцией над метилмагнийиодидом [58]. Эфир, предназначенный для использования в реакции Гриньяра, рекомендуется хранить над бутилмагнийбромидом или другим гриньяровским реактивом [4]. Непосредственно перед использованием эфир перегоняют.

Для регенерации отработанного эфира поступают следующим образом [13].

Отработанный эфир основательно встряхивают 2 раза с 5%-ной серной или соляной кислотой ($^1/_5$ от его объема), отделяют и встряхивают дважды с 5%-ным раствором едкого натра ($^1/_5$ от его объема), затем 3 раза с водой ($^1/_5$ от его объема) и, наконец, 2 раза со свежеприготовленным 5%-ным раствором железного купороса ($^1/_{10}$ от его объема), слабо подкисленным серной кислотой. Эфир высушивают хлористым кальцием и перегоняют (лучше на колонке). Собирают фракцию, кипящую до 40°. Полученный таким способом эфир не используется для приготовления абсолютного эфира (его нельзя сушить натрием), а применяется только для экстракции.

Эфир очень легко воспламеняется. Само собой разумеется, что его никогда не перегоняют на голом пламени. Для перегонки эфира всегда используют электронагреватели. Необходимо предусмотреть хорошее охлаждение паров эфира (холодильник Либиха длиной 1 *м*).

6.2. Высшие алифатические простые эфиры

Очень часто в качестве растворителя используют диизопропиловый эфир, т. кип. 68°. Методы его очистки не отличаются от способов очистки диэтилового эфира. Особое внимание необходимо обратить на легкость образования перекисей, которые образуются уже при непродолжительном хранении диизопропилового эфира на воздухе. Для их удаления можно использовать метод, приведенный выше для диэтилового эфира. В качестве быстрого метода очистки можно рекомендовать адсорбцию перекисей на активной окиси алюминия. Для стабилизации диизобутилового эфира к нему добавляют небольшие количества пирокатехина, резорцина или гидрохинона (0,001%).

Менее распространены в качестве растворителей *н*-бутиловый (т. кип. 93°), ди-*н*-бутиловый (т. кип. 142°), ди-*н*-амиловый (т. кип. 187°) и диизоамиловый (т. кип. 173°) эфиры. Для очистки их в большинстве случаев кипятят с натрием и затем перегоняют.

В литературе в последнее время часто упоминаются и другие растворители, принадлежащие к группе эфиров [4]. К ним относятся *монометил-*

ловый эфир этиленгликоля (*метилцеллозольв*, т. кип. 125°), *диметиловый эфир этиленгликоля* (*диметилцеллозольв*, т. кип. 85°), *диэтиловый эфир этиленгликоля* (*диэтилцеллозольв*, т. кип. 121°), *монометиловый эфир диэтиленгликоля* (*метилкарбитол*, т. кип. 194°) и *монобутиловый эфир диэтиленгликоля* (*бутилкарбитол*).

6.3. Тетрагидрофуран

Тетрагидрофуран имеет т. кип. 66° и образует с водой азеотропную смесь, кипящую при 63° и содержащую 95% тетрагидрофурана. Особенно часто его применяют для работы с алюмогидридом лития. Он неограниченно смешивается с водой и всеми обычными органическими растворителями. К образованию перекисей склонен примерно в такой же степени, как диэтиловый эфир; для их удаления тетрагидрофуран кипятят с 0,4% хлоридом меди (I) с последующей перегонкой. В качестве стабилизатора используют 0,1% CuCl [3].

Для работы с алюмогидридом лития необходим совершенно сухой тетрагидрофуран, который можно приготовить следующим способом [68]:

Водный тетрагидрофуран встряхивают с твердым едким кали, который берут в таком количестве, чтобы отслаивающаяся водная фаза представляла собой 50%-ный раствор щелочи. К обработанному таким образом тетрагидрофурану, содержащему еще около 0,5% воды, прибавляют твердое едкое кали ($^1/_7$ по весу) и кипятят смесь 1 *час* с обратным холодильником. Затем тетрагидрофуран перегоняют, отбрасывая первые 15% головной фракции и оставляют 20% остатка; эти части соединяют с грязным тетрагидрофураном, предназначенным для очистки. Собранную среднюю фракцию досушивают металлическим натрием. Воду можно также удалить двухдневным кипячением с окисью кальция с последующим фильтрованием и перегонкой. Очищенный тетрагидрофуран следует хранить без доступа воздуха в бутылях, наполненных до самого горла.

6.4. Диоксан

Диоксан (т. кип. 101,3°, т. пл. 11,8°) представляет собой отличный растворитель для многих органических веществ. Будучи простым эфиром, он растворяет многие неполярные вещества, но в то же время смешивается в любых отношениях с водой. Отрицательным свойством диоксана является его склонность к образованию с некоторыми веществами (реактив Гриньяра, фенолы и т. д.) нерастворимых продуктов присоединения или комплексов.

Технический диоксан содержит в качестве примесей ацеталь этиленгликоля, воду, ацетальдегид и перекиси. Способ очистки выбирают в зависимости от степени его загрязнения, которую определяют, добавляя к образцу диоксана металлический натрий. Если при реакции с натрием образуется коричневый осадок, то диоксан сильно загрязнен и его необходимо очищать по приведенной ниже методике. Наоборот, если натрий реагирует лишь в незначительной степени, то это свидетельствует о том, что диоксан содержит сравнительно мало примесей и для его очистки достаточна перегонка над металлическим натрием. Перекиси и небольшие количества воды можно удалить перегонкой диоксана над алюмогидридом лития.

Сильно загрязненный диоксан очищают следующим образом [48]: 2 *л* технического диоксана, 250 *мл* 37%-ной соляной кислоты и 200 *мл* воды нагревают в трехлитровой колбе с обратным холодильником в течение 12 *час* на масляной бане при 115—120°, пропуская через прибор ток азота. По охлаждении жидкость встряхивают с твердым едким кали для удаления воды и соляной кислоты. Щелочь прибавляют небольшими порциями до прекращения растворения. Слой диоксана отделяют и сушат свежей порцией твердого едкого кали. Затем диоксан переливают в сухую колбу и нагревают

его 12 *час* с 10—15 *г* металлического натрия. Операция очистки считается законченной, если часть металлического натрия при этом остается неизмененной. Если весь натрий прореагировал, то необходимо добавить новую порцию и продолжать высушивание. Затем диоксан перегоняют на колонке или с хорошим дефлегматором.

Содержание перекисей в диоксане можно снизить встряхиванием с хлористым оловом или нагреванием с окисью свинца [40]. Аналогично можно очищать от перекисей и диэтиловый, диизопропиловый и диизоамиловый эфиры.

6.5. Анизол

Анизол имеет т. кип. 154°. Обычно его очищают фракционной перегонкой, а примесь фенола удаляют встряхиванием с раствором едкого кали. Для осушки применяют хлористый кальций или металлический натрий.

По своим растворяющим свойствам очень близок к анизолу фенетол, т. кип. 170°.

7. КЕТОНЫ И АЦЕТАЛИ

7.1. Ацетон

Технический ацетон обычно содержит воду, с которой он смешивается в любых отношениях; иногда он загрязнен спиртом и восстанавливающими веществами. Обычно рекомендуют сушить ацетон безводным поташом (около 5% от веса ацетона).

Лучше всего нагревать ацетон с поташом несколько часов с обратным холодильником, затем слить в другую колбу и перегнать над меньшим количеством свежего осушителя. Часто для осушения ацетона рекомендуют и хлористый кальций ([1], стр. 49; [4], [57]). Однако по некоторым данным хлористый кальций якобы реагирует с ацетоном [22]. Бернауэр ([1], стр. 49) рекомендует в качестве осушителя для ацетона сульфат меди. Данные о возможности использования пятиокиси фосфора для сушки ацетона противоречивы. Бернауэр ([1], стр. 49) считает его неподходящим для этой цели, другие авторы его рекомендуют [37, 75]. Металлический натрий и щелочи для сушки ацетона непригодны.

Лукеш (частное сообщение) считает наилучшим осушителем хлористый кальций, так как полагает, что как пятиокись фосфора, так и поташ способствуют конденсации, особенно при повышенной температуре.

Ацетон часто используют как растворитель при окислении перманганатом калия. Для этой цели его очищают перегонкой над небольшим количеством $KMnO_4$, который добавляют до появления устойчивой фиолетовой окраски. Для удаления воды добавляют одновременно и безводный поташ [4]. *Пробу на присутствие восстанавливающих веществ* в ацетоне проводят следующим образом:

К 10 *мл* ацетона прибавляют 1 каплю раствора перманганата калия (1 : 1000); после 15 *мин* при 15° не должно наблюдаться значительного посветления окраски ([1], стр. 49).

Для удаления спирта можно использовать реакцию с окисью серебра.

К 700 *мл* ацетона прибавляют раствор 3 *г* окиси серебра в 30 *мл* воды, затем 8 *мл* 10%-ного раствора едкого натра, встряхивают 10 *мин*, фильтруют и перегоняют [4].

Очень чистый ацетон (т. кип. 56°) для специальных целей получают разложением аддукта ацетона и бисульфита натрия [4, 88]. Платтнер [11] рекомендует для этой же цели продукт присоединения ацетона и иодистого натрия.

В 440 *мл* сухого свежеперегнанного ацетона растворяют при нагревании на водяной бане 100 *г* безводного иодистого натрия. Образующийся раствор охлаждают до —8° и выделившийся аддукт $NaI \cdot 3C_3H_6O$ отсасывают. При нагревании он разлагается, и освобождающийся ацетон отгоняют. Дистиллят сушат безводным хлористым кальцием и снова перегоняют.

7.2. Метилэтилкетон

Метилэтилкетон имеет т. кип. 79,5°. С водой образует азеотропную смесь с т. кип. 73°, содержащую 89% метилэтилкетона. При 22° в 100 *мл* воды растворяется 26,3 *г* метилэтилкетона.

Для очистки метилэтилкетона можно использовать все вышеприведенные методы очистки ацетона; особенно эффективна очистка через аддукты с иодистым натрием или с бисульфитом натрия [3].

Очистка при помощи иодистого натрия: кетон при нагревании насыщают иодистым натрием и теплый раствор фильтруют. При охлаждении из него выпадает аддукт в виде белых игл с т. пл. 73—74°. Аддукт разлагают нагреванием, при этом выделяется очень чистый метилэтилкетон.

Очистка при помощи бисульфита натрия: кетон перегоняют и среднюю фракцию встряхивают с водным раствором бисульфита натрия. Образующуюся кристаллическую кашу фильтруют, кристаллы растворяют в воде и снова осаждают прибавлением новой порции бисульфита. Снова фильтруют, кристаллический осадок разлагают концентрированным раствором поташа, слой образовавшегося кетона отделяют, высушивают безводным поташом и перегоняют. Через дистиллят барботируют воздух в течение 24 *час*, снова сушат поташом и перегоняют.

7.3. Циклогексанон

Циклогексанон имеет т. кип. 156°. Технический продукт загрязнен циклогексанолом и фенолом. Для его очистки обычно достаточно высушивания сульфатом натрия с последующей фракционной перегонкой. Очень чистый циклогексанон получают через аддукт с бисульфитом натрия, который разлагают раствором соды; кетон выделяют перегонкой с водяным паром, сушат и перегоняют. Предложена также очистка циклогексанона через семикарбазон [3].

7.4. Ацетофенон

Ацетофенон имеет т. кип. 202°, т. пл. 19,6°. В любых соотношениях смешивается со спиртом, эфиром, хлороформом, бензолом и концентрированной серной кислотой, при 20° растворяет 1,65% воды. Для очистки и обезвоживания обычно достаточна перегонка на колонке. Очень чистый продукт получают перекристаллизацией в темноте и в отсутствие влаги воздуха.

7.5. Метилаль

Метилаль (диметилацеталь формальдегида) имеет т. кип. 42°. С водой образует азеотропную смесь, кипящую при той же температуре, что и безводное соединение, и содержащую 98,6% метилаля. Метилаль смешивается

со спиртом, эфиром и рядом других органических растворителей. При 16° в 100 *г* воды растворяется 32,3 *г* метилаля.

Метилаль — прекрасный растворитель для многих органических веществ. Он устойчив в нейтральной и щелочной среде; под влиянием кислот разлагается на формальдегид и метанол.

Технический метилаль обычно загрязнен небольшими количествами метанола, который можно удалить встряхиванием с насыщенным раствором хлористого кальция. Для окончательной очистки метилаль подвергают перегонке с металлическим натрием.

8. СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ

8.1. Этилацетат

Технический этилацетат содержит небольшие количества воды, уксусную кислоту и этанол. Для его очистки пригоден следующий способ.

Предварительно встряхивают этилацетат с насыщенным раствором соды ($^1/_5$ по объему), затем с концентрированным раствором хлористого кальция (1 ч. $CaCl_2$ и 1 ч. воды) ($^1/_5$ от объема), фильтруют и оставляют стоять в сухой колбе на ночь над безводным хлористым кальцием. Затем этилацетат сливают в колбу и перегоняют его над свежей порцией хлористого кальция (5% веса этилацетата). Полученный таким образом продукт (т. кип. 78,5°) пригоден для кристаллизации и для проведения конденсации Клайзена [13].

Остроумный способ очистки этилацетата от воды, уксусной кислоты и этанола заключается в его перегонке с соответствующим количеством ацетангидрида (на колонке).

Физер [4] рекомендует очищать этилацетат встряхиванием с равным объемом 5%-ного раствора соды и затем с насыщенным раствором хлористого кальция. После этого этилацетат сушат поташом и перегоняют. Для окончательной осушки используют пятиокись фосфора, которую перед перегонкой отфильтровывают.

По Лукешу (частное сообщение) стадия очистки над пятиокнсью фосфора является излишней. Для проверки автор обрабатывал этилацетат относительно большим количеством P_2O_5 в течение длительного времени. Прн этом жидкость приобрела резкий запах, от которого нельзя было избавиться перегонкой, и этилацетат оказался непригодным для работы. При использовании небольшого количества P_2O_5, непродолжительном времени высушивания и при удалении P_2O_5 перед перегонкой этилацетата эти нежелательные явления не отмечались.

По Бернауэру ([1], стр. 48) для сушки этилацетата не рекомендуется применение хлористого кальция ввиду того, что он при длительном стоянии образует с этилацетатом аддукт. Этот автор рекомендует длительное высушивание этилацетата большим количеством сульфата натрия с последующей перегонкой над небольшим количеством натриевой проволоки. В противоречие с указаниями Бернауэра Лукеш (частное сообщение) утверждает, что образование аддукта этилацетата с хлористым кальцием служит лучшим показателем полноты высушивания.

Аддукт частично растворим в этилацетате, который при фильтровании легко увлажняется. Поэтому Лукеш не рекомендует использовать для конденсации Клайзена отфильтрованный этилацетат, постоявший над хлористым кальцием. Этилацетат декантируют и перегоняют с соблюдением мер предосторожности, принятых при получении абсолютных растворителей (см. стр. 600). Отделенный хлористый кальций, содержащий значительное количество этилацетата, можно использовать для предварительной осушки новых порций этилацетата или же растворить его в воде, освободившийся этилацетат отделить и высушить небольшим количеством свежего хлористого кальция.

8.2. Другие сложные эфиры

В лаборатории сравнительно редко используют в качестве растворителей этиловый эфир угольной кислоты (т. кип. 127°), метиловый (т. кип. 31,5°) и этиловый (т. кип. 54°) эфиры муравьиной кислоты, метилацетат (т. кип. 56°), бутилацетат (т. кип. 126°), изобутилацетат (т. кип. 118°), *n*-амилацетат (т. кип. 149°), изоамилацетат (т. кип. 135°) и бутилфталат (т. кип. 340°). Для очистки их в большинстве случаев промывают раствором карбонатов или бикарбонатов щелочных металлов (удаление свободных кислот), осушают безводными карбонатами, сульфатом магния или пятиокисью фосфора и, наконец, перегоняют. В случае этилформиата не рекомендуется использовать в качестве осушителя хлористый кальций, так как эти вещества образуют аддукт [3]. Для очистки метилацетата было предложено нагревание с небольшим количеством уксусного ангидрида с последующей перегонкой на колонке, сушка дистиллята углекислым натрием и повторная перегонка.

9. НИТРИЛЫ

9.1. Ацетонитрил

Ацетонитрил имеет т. кип. 81,6°, с водой образует азеотропную смесь, кипящую при 77° и содержащую 84% ацетонитрила. Ацетонитрил — прекрасный растворитель и пригоден в качестве среды для проведения различных реакций; некоторые реакции он ускоряет каталитически. Для большинства случаев технический продукт достаточно чист. Для абсолютирования используют перегонку над пятиокисью фосфора с последующей повторной перегонкой над безводным углекислым натрием для удаления следов пятиокиси фосфора [3].

9.2. Бензонитрил и фенилацетонитрил

В качестве растворителей бензонитрил и фенилацетонитрил (цианистый бензил) применяют сравнительно редко. Бензонитрил имеет т. кип. 191°, фенилацетонитрил т. кип. 233,5°/760 *мм* и 108,5°/15 *мм*. Для очистки бензонитрила достаточна перегонка при нормальном давлении в присутствии осушителя ($CaCl_2$, K_2CO_3, P_2O_5). Для очистки фенилацетонитрила его встряхивают с равным объемом 50%-ной серной кислоты при 60°, затем промывают водой, растворами соды и поваренной соли, высушивают сульфатом магния и, наконец, перегоняют при пониженном давлении.

10. АМИДЫ

10.1. Формамид

Формамид (т. кип. 210,5°/760 *мм*, с разложением, 92—95/10 *мм*) — сильно полярный растворитель, по своей растворяющей способности близкий к воде. Он смешивается в любых отношениях с водой, спиртами, гликолями, глицерином; не растворяется в углеводородах, галогенопроизводных углеводородов и в нитробензоле. Формамид хорошо растворяет ряд

неорганических солей. По этой причине для его сушки из обычных осушителей можно использовать только некоторые, например сульфат натрия или хлористый кальций.

Технический формамид может быть загрязнен муравьиной кислотой, аммиаком и муравьинокислым аммонием. Для их удаления был предложен следующий способ.

Формамид осторожно нейтрализуют раствором едкого натра по бромтимоловому синему и нагревают его в вакууме до 80—90°, причем выделяются аммиак и вода. Остаток после охлаждения вновь нейтрализуют и снова нагревают в вакууме. Обе операции (нейтрализация и нагревание в вакууме) повторяют до тех пор, пока продукт при нагревании не будет оставаться нейтральным. Затем прибавляют небольшое количество муравьинокислого натрия и перегоняют при пониженном давлении. Дистиллят снова нейтрализуют и перегоняют. Для специальных целей продукт можно дальше очистить кристаллизацией (т. пл. 2,5°) без доступа двуокиси углерода и влаги.

10.2. N,N-диметилформамид

Диметилформамид (т. кип. 153°/760 *мм*) благодаря своей большой растворяющей способности и инертности нашел широкое применение в лабораторной практике. Он смешивается в любых отношениях с водой, спиртом, ацетоном, эфиром, хлороформом и сероуглеродом.

Диметилформамид разлагается на свету (особенно под влиянием ультрафиолетовых лучей) с образованием диметиламина и формальдегида. Кроме этих веществ в качестве примесей могут присутствовать еще аммиак и вода. Для очистки диметилформамида был предложен следующий способ [3].

К 85 *г* диметилформамида прибавляют 10 *г* бензола, 4 *г* воды и смесь перегоняют. Вначале отгоняется смесь бензола с водой и другими примесями. Затем при пониженном давлении перегоняют чистый диметнлформамид.

11. СПИРТЫ

11.1. Метиловый спирт

По своей растворяющей способности метиловый спирт (т. кип. 65°) близок к воде, с которой он смешивается в любых отношениях. С углеводородами, например с пентаном и гексаном, он смешивается лишь ограниченно.

Обезвоживание метилового спирта осуществляется различными способами. Хлористый кальций вследствие образования аддукта обычно считается непригодным. Лучше всего технический метанол кипятить в течение нескольких часов с прокаленной окисью кальция (20% веса спирта) и затем перегнать ([11], стр. 72). Вместо прокаленной окиси кальция можно использовать также окись бария. При использовании окиси бария об обезвоживании метанола судят по окраске (желтое окрашивание вызывается образованием метилата бария). Этим методом получают метанол 99,5—99,8%-ной чистоты. Следует отметить, что технический метанол обычно настолько чист, что операция обезвоживания не нужна. Для получения абсолютного метанола его досушивают метилатом магния [26].

К 1 *л* метанола прибавляют 10 *г* металлического магния и смесь оставляют стоять в приборе с обратным холодильником без доступа влаги воздуха. Реакция начинается самопроизвольно и вскоре метанол закипает. Когда весь магний растворится, кипение поддерживают еще некоторое время и затем метанол перегоняют, отбрасывая первую порцию дистиллята. Исходный метанол не должен содержать больше 0,5—1% воды, в противном случае реакция не начнется.

По другому методу для абсолютирования используют *метилат натрия*. В предварительно подсушенном метаноле растворяют 2% металлического натрия и метанол отгоняют ([1], стр. 46). Остаток, составляющий приблизительно 5%, не перегоняют и отбрасывают.

Обычно метанол содержит небольшую примесь ацетона; его присутствие в метаноле обнаруживают при помощи *реакции Легаля*.

Образец метанола разбавляют водой, подщелачивают небольшим количеством щелочи и прибавляют несколько капель свежеприготовленного раствора нитропруссида натрия. В случае присутствия ацетона появляется красная окраска, усиливающаяся при подкислении уксусной кислотой ([1], стр. 36; [7], стр. 281).

Для удаления ацетона был рекомендован следующий способ [63]:

500 *мл* метанола кипятят несколько часов с 25 *мл* фурфурола и 60 *мл* 10%-ного раствора едкого натра. При этом ацетон связывается в виде нерастворимых смол. Затем метанол отгоняют на колонке и при необходимости досушивают одним из приведенных выше способов.

11.2. Этиловый спирт

Этиловый спирт (т. кип. 78°) отличается высокой растворяющей способностью по отношению к самым разнообразным типам веществ, удобной температурой кипения и неограниченно смешивается с водой и со всеми обычными органическими растворителями. В продажу поступает так называемый *очищенный спирт* (приблизительно 95%-ный) и *технический абсолютный спирт*, получаемый азеотропной перегонкой 95%-ного спирта с бензолом. Технический абсолютный спирт может содержать небольшие количества бензола и воды. Для лабораторных целей часто требуется абсолютный спирт еще более высокого качества, который можно приготовить одним из методов, описанных ниже.

Одной только перегонкой спирт, как известно, не удается обезводить, так как он образует с водой постоянно кипящую смесь, содержащую 95,6% спирта. Поэтому остаток воды необходимо удалить химическим путем. Совершенно безводный спирт получают либо из очищенного спирта сушкой прокаленной окисью кальция ([9], стр. 145; [12]), либо окисью бария с последующим досушиванием, как это было описано выше для метанола, либо досушиванием технического абсолютного спирта.

Для *досушивания этанола* применяют следующие реагенты [13].

а) *Этилат магния* [56].

В колбу, снабженную обратным холодильником, помещают 5 *г* магниевой стружки, приливают 50—75 *мл* технического абсолютного спирта (не менее 99%-ного) и прибавляют 0,5 *г* иода. Смесь нагревают до момента начала экзотермической реакции (в случае необходимости прибавляют еще 0,5 *г* иода). После окончания реакции колбу нагревают до растворения всего магния. Затем прибавляют еще 900 *мл* технического абсолютного спирта, нагревают 30 *мин* с обратным холодильником без доступа влаги воздуха и затем перегоняют обычным способом (первую порцию дистиллята отбрасывают).

В основе этого способа лежит следующая реакция:

$$Mg + 2C_2H_5OH \longrightarrow H_2 + Mg(OC_2H_5)_2, \quad (1)$$

$$Mg(OC_2H_5)_2 + 2H_2O \longrightarrow Mg(OH)_2 + 2C_2H_5OH. \quad (2)$$

Вместо иода можно использовать небольшие количества алифатических галогенопроизводных, например хлороформ или четыреххлористый углерод [55]. Особенно выгодно применение летучего и реакционноспособного бромистого этила.

Если допустимо наличие небольшой примеси метанола в абсолютном этиловом спирте, то для сушки целесообразно использовать метилат магния [61].

Для этого 24 *г* магниевых стружек растворяют в 200 *мл* абсолютного метилового спирта и к полученному раствору прибавляют 3000 *мл* технического абсолютного этилового спирта. Смесь кипятят 5 *час* с обратным холодильником и перегоняют. Этот способ выгоден тем, что магний реагирует с метанолом в отсутствие катализатора и гораздо легче, чем с этанолом.

б) *Этилат натрия.* Абсолютный спирт получают также растворением в нем металлического натрия (5% веса спирта) и перегонкой, при которой последние 25% дистиллята собираются отдельно [17, 52, 81]. Однако при этом получается спирт худшего качества, чем при абсолютировании магнием, так как реакция между этилатом и водой обратима:

$$C_2H_5ONa + H_2O \rightleftarrows C_2H_5OH + NaOH.$$

в) *Этилат натрия и некоторые легко омыляемые этиловые эфиры.* Этот способ абсолютирования основан на том, что образующаяся щелочь сразу же расходуется на омыление эфира, вследствие чего равновесие сдвигается вправо и реакция продолжается до полного удаления воды:

$$RCOOC_2H_5 + C_2H_5ONa + H_2O \longrightarrow RCOONa + 2C_2H_5OH.$$

Впервые эту реакцию для абсолютирования этанола использовал Смит [74], который рекомендовал для этой цели этиловый эфир янтарной кислоты. Недостаток этого способа заключается в том, что дистиллят в качестве примеси всегда содержит небольшое количество этого эфира.

Эдик [18] предложил использовать для той же цели этиловый эфир муравьиной кислоты, избыток которого разлагается при температуре кипения этанола под влиянием этилата натрия по реакции

$$HCOOC_2H_5 \longrightarrow CO + C_2H_5OH.$$

В колбу, снабженную обратным холодильником и защищенную от доступа влаги воздуха, помещают 1 *л* абсолютного этанола и растворяют в нем 14 *г* натрия. Затем прибавляют 40 *г* этилового эфира муравьиной кислоты и кипятят смесь 2 *час.* За это время заканчивается разложение избытка этилового эфира муравьиной кислоты до окиси углерода и этанола. После этого этанол перегоняют, причем первые 100 *мл* дистиллята собирают отдельно. Содержание воды в полученном этаноле не превышает 0,01%, а содержание этилформиата — 0,0001%.

Абсолютный спирт высокого качества получают также при использовании диэтилфталата [60]. Фталат выгоден тем, что он легко доступен, дешев, легко омыляется и имеет высокую температуру кипения (не попадает в дистиллят).

В 1 *л* 99,5%-ного этанола растворяют 7 *г* натрия, прибавляют 27,5 *г* диэтилфталата, кипятят смесь около 1 *час* с обратным холодильником и перегоняют. По количеству выпавшего осадка судят о качестве исходного спирта. Если выделяется лишь небольшое количество осадка, то значит исходный этанол был достаточно хорошего качества и дистиллят представляет собой практически безводный этанол. Наоборот, если выпадает большой осадок (при этом кипение сопровождается толчками), то исходный спирт был недостаточно высушен, и за качество продукта в этом случае ручаться нельзя.

г) *Металлический кальций,* рекомендованный для абсолютирования этанола Винклером [84], имеет ряд недостатков: необходима многократная перегонка, продукт загрязнен аммиаком, образующимся в результате гидролиза нитрида кальция, который содержится в виде примеси в металлическом кальции.

д) *Карбид кальция* является эффективным осушителем, но загрязняет спирт ацетиленом и другими продуктами. В настоящее время ни метал-

лический кальций, ни его карбид для абсолютирования этанола не применяют.

е) *Безводный сульфат* меди выгоден тем, что по интенсивности его синей окраски можно судить о качестве исходного спирта и об окончании процесса абсолютирования [10]. Однако в настоящее время его также практически не применяют.

ж) *Азеотропная перегонка смеси спирт — бензол*, используемая для получения абсолютного спирта в техническом масштабе, была разработана также и для лабораторных условий [45]. Однако практически этот метод не получил широкого распространения.

з) *Хлористый кальций* был использован для обезвоживания 95%-ного этанола в газовой фазе [31]. Этим способом был получен 99,8%-ный этанол. Из образующегося раствора хлористый кальций легко регенерируется.

и) *Безводный сульфат кальция* также был предложен для сушки этанола [24]. Однако это относительно слабый осушитель и он непригоден для полного обезвоживания спирта. Кроме того, при большом содержании воды образуется дигидрат, который трудно удалить из колбы.

Этиловый спирт часто используют в качестве растворителя при каталитическом гидрировании различных веществ. При этом обычно присутствие небольшого количества воды не имеет значения, однако существенно удалить вещества, которые отравляют катализатор. Чистый 95%-ный этиловый спирт содержит очень мало таких веществ, и обычно достаточно перегнать его в приборе со шлифами. При этом шлифы тщательно очищают и не смазывают, а первую часть дистиллята отбрасывают. Еще более эффективна перегонка спирта над небольшим количеством никеля Ренея.

11.3. *н*-Пропиловый спирт

н-Пропиловый спирт (т. кип. 97°) образует с водой азеотропную смесь, кипящую при 88° и содержащую 71% пропилового спирта. С водой смешивается в любых отношениях. Для его осушения используют окись кальция, а для окончательного обезвоживания — гидрид кальция. При небольшом содержании воды обезвоживание можно осуществить при помощи пропилата натрия, приготовленного растворением металлического натрия в пропиловом спирте.

11.4. Изопропиловый спирт

Имеет т. кип. 82,4°, с водой образует азеотропную смесь с т. кип. 80°, содержащую 87,4% изопропилового спирта. С водой смешивается во всех отношениях. При большом содержании воды изопропиловый спирт предварительно подсушивают углекислым натрием или поташом и окончательно абсолютируют его хлористым кальцием [62]. При небольшом содержании воды хорошим осушителем является окись кальция, которая снижает содержание воды до 0,1%; для окончательного обезвоживания рекомендуется перегонка над безводным сульфатом меди [3]. Кроме того, для сушки изопропилового спирта можно использовать все методы, указанные выше для этилового спирта.

11.5. Бутиловые спирты

н-Бутиловый спирт (т. кип. 118°) с водой образует азеотропную смесь с т. кип. 93°, содержащую 58% *н*-бутилового спирта.

Изобутиловый спирт (т. кип. 108°) дает с водой азеотропную смесь с т. кип. 90°, содержащую 67% изобутилового спирта.

втор-Бутиловый спирт (т. кип. 99,5°) образует с водой азеотропную смесь с т. кип. 87,5°, содержащую 73% *втор*-бутилового спирта.

трет-Бутиловый спирт (т. кип. 82,5°) образует с водой азеотропную смесь, кипящую при 80° и содержащую 88% *трет*-бутилового спирта.

Первые три из перечисленных спиртов смешиваются с водой ограниченно и для их сушки в большинстве случаев достаточна фракционная перегонка. Из химических осушителей можно использовать окись кальция, окись бария, окись магния или соответствующий алкоголят натрия, получаемый растворением натрия в данном спирте.

трет-Бутиловый спирт, напротив, смешивается с водой в любых отношениях. Это очень ценный растворитель, отличающийся значительной растворяющей способностью при большой устойчивости по отношению к окислителям, галогенам и т. д. При большом содержании воды *трет*-бутиловый спирт предварительно подсушивают хлористым кальцием. Небольшие количества воды удаляют при помощи окиси кальция или металлического натрия. Высокая температура затвердевания *трет*-бутилового спирта (25,7°) позволяет очищать его дробной кристаллизацией [3].

11.6. Высшие алифатические спирты

Для спиртов этого типа ниже приведены лишь физические константы. Основным способом их очистки служит перегонка, например с добавкой обычных осушителей (окись кальция, окись бария и т. д.).

Изоамиловый спирт (т. кип. 132°) образует с водой азеотропную смесь, кипящую при 95° и содержащую 41% спирта.

Оптически активный амиловый спирт, т. кип. 128°.

н-Гексиловый спирт (т. кип. 157,5°) образует с водой азеотропную смесь, кипящую при 98° и содержащую 20% спирта.

2-Этилбутанол-1 (т. кип. 146°) образует с водой азеотропную смесь, кипящую при 97° и содержащую 56% спирта.

н-Гептиловый спирт, т. кип. 177°.

втор-Гептиловый спирт (т. кип. 158,5°) образует с водой азеотропную смесь, кипящую при 99° и содержащую 17% спирта.

н-Октиловый спирт (т. кип. 195°), образует с водой азеотропную смесь, кипящую при 99° и содержащую 10% спирта.

втор-Октиловый спирт, т. кип. 178,5°.

11.7. Гликоли

Гликоли обычно смешиваются с водой в любых отношениях и сильно гигроскопичны. С водой азеотропные смеси не образуют и поэтому могут быть обезвожены простой фракционной перегонкой. Ниже приведены их температуры кипения. Этиленгликоль, т. кип. 198°; 1,2-пропиленгликоль, т. кип. 188°; 1,3-пропиленгликоль (триметиленгликоль), т. кип. 214°; диэтиленгликоль, т. кип. 244°.

11.8. Циклогексанол

Циклогексанол имеет т. кип. 161° и т. пл. 25°; при 25° его растворимость в воде составляет 3,75%; с водой образует азеотропную смесь, кипящую при 98° и содержащую 20% циклогексанола. Сильно гигроскопичен.

Технический продукт в качестве примесей, кроме воды, содержит циклогексан, циклогексанон, иногда фенол. Его очищают встряхиванием с водным раствором щелочи, сушат кипячением с окисью кальция и перегоняют после прибавления небольшого количества металлического натрия. Лучшим критерием его чистоты является температура плавления. Наиболее чистый продукт получается дробной кристаллизацией [3].

11.9. Бензиловый спирт

Бензиловый спирт имеет т. кип. 205,5°; с водой образует азеотропную смесь, кипящую при 99,9° и содержащую 9% бензилового спирта. В качестве примесей может содержать бензальдегид, хлористый бензил, хлорбензиловый спирт, иногда также бензойную кислоту. Для очистки технический продукт сначала промывают раствором едкого кали (для удаления кислых веществ). После отделения органический слой разбавляют свободным от перекисей эфиром. Полученный раствор промывают водой, раствором бисульфита натрия и сушат поташом. Затем эфир отгоняют, а остаток перегоняют под уменьшенным давлением в присутствии окиси кальция [3].

12. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

12.1. Уксусная кислота

Уксусную кислоту (т. кип. 118°) часто используют в качестве растворителя при кристаллизации и при некоторых реакциях (особенно при окислении хромовым ангидридом и другими агентами). Ее очищают перегонкой с ацетангидридом над хромовым ангидридом (2% веса кислоты) [66]. По Лукешу (частное сообщение) перед этим необходимо длительное кипячение уксусной кислоты над хромовым ангидридом. При проведении этой операции следует соблюдать меры предосторожности (не работать со слишком большими загрузками), так как отмечались случаи взрывов. Воду из уксусной кислоты можно удалить вымораживанием ([1], стр. 48), однако для обычных лабораторных работ так называемая «ледяная» уксусная кислота является достаточно безводной.

Платтнер ([11], стр. 74) рекомендует осуществлять полное обезвоживание уксусной кислоты ее перегонкой над пятиокисью фосфора, взятой с таким расчетом, чтобы количественно образовалась фосфорная кислота.

13. АМИНЫ

13.1. Пиридин

Пиридин (т. кип. 115°) часто используют в качестве реакционной среды и конденсирующего агента. С водой пиридин смешивается в любых отношениях. Из водных растворов (не слишком разбавленных) его «высаливают» едким натром или кали, отделяют, сушат твердой щелочью и окончательно высушивают перегонкой над окисью бария (без доступа влаги воздуха) [65].

Технический пиридин, перегоняющийся в интервале от 100° до 150° (в некоторых случаях и выше), представляет собой *смесь пиридиновых оснований*, содержащую некоторое количество воды. Если необходимо получить из такой смеси чистый пиридин, ее можно разделить тонкой пере-

гонкой на колонке. Небольшие количества гомологов пиридина можно удалить по методике, предложенной Платтнером ([11], стр. 74):

Сырой пиридин нагревают до кипения и порциями прибавляют перманганат калия до появления устойчивой фиолетовой окраски (около 50 *г* $KMnO_4$ на 1 *л* пиридина). Затем пиридин высушивают твердым едким кали и перегоняют над окисью бария.

Физер [4] приводит следующий метод сушки пиридина:

К пиридину прибавляют достаточное количество эфирного раствора фенилмагнийбромида, затем после отгонки эфира пиридин перегоняют.

Для приготовления совершенно чистого пиридина используют различные его продукты присоединения, чаще всего перхлорат ([7], стр. 269). Однако при этом иногда наблюдались случаи взрывов [19, 85]. Арндт и Сиверг [20] предложили способ, при котором опасность взрыва исключается:

240 *мл* сырого пиридина нейтрализуют 31—32%-ной соляной кислотой, прибавляют 6 н. $NaClO_4$ до полного выпадения перхлората $C_5H_5N \cdot HClO_4$, охлаждают, фильтруют и промывают холодной водой. К осадку добавляют 6 н. NaOH до слабощелочной реакции по фенолфталеину. Затем смесь перегоняют при температуре 100—103°, при этом получают приблизительно 220 *мл* водного азеотропа. Оставшийся раствор перхлората натрия используют для обработки следующей порции пиридина. Отогнанную азеотропную смесь сушат твердым едким натром, после чего перегоняют, дистиллят снова сушат и перегоняют повторно.

ЛИТЕРАТУРА

Обзорные работы

1. Bernhauer K., Einführung in die organisch-chemische Laboratoriumstechnik, Springer, Wien, 1944.
2. Browning E., Toxic solvents, E. Arnold, London, 1953.
3. Bunge W., Eigenschaften und Reinigung der wichtigsten organischen Lösungsmittel в книге Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 1/2, S. 765—868, Allgemeine Laboratoriumspraxis II, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1959.
4. Физер Л., Эксперимент в органической химии в книге «Современные методы эксперимента в органической химии», Госхимиздат, М., 1960.
5. Fritz F., Die wichtigsten Lösungs- und Weichmachungsmittel, VEB Verlag Technik, Berlin, 1957.
6. Gnamm H., Die Lösungsmittel und Weichmachungsmittel, Stuttgart, 1951.
7. Jureček M., Organická analysa, I. díl, Nakladatelstvi ČSAV, Praha, 1955.
8. Lehmann K. B., Flury F., Toxikologie und Hygiene der technischen Lösungsmittel, Berlin, 1938.
9. Lukeš R., Wichterle O., Petrů F., Hudlický M., Základy preparativní organické chemie, Technicko vědecké vydavatelství, Praha, 1951.
10. Некрасов В. В., Руководство к малому практикуму по органической химии, Госхимиздат, М.—Л., 1950.
11. Plattner Pl. A., Analytische Methode der organischen Chemie, ETH Zürich, 1947.
12. Прянишников Н. Д., Практикум по органической химии, 3 изд., Госхимиздат, М.—Л., 1952.
13. Protiva M., Jílek J. O., Základy pracovni techniky v organickochemické laboratoři, Průmyslové vuadvatelství, Praha, 1953.
14. Scheffian L., Jacobs M. B., The Handbook of Solvents, D. Van Nostrand, New York, 1953.
15. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э., Органические растворители, под ред. Вайсбергера А., ИЛ, М., 1958.

16. Вейганд К., Методы эксперимента в органической химии, т. 2, ИЛ, М., 1950.
16а. Юрьев Ю. К., Практические работы по органической химии, вып. II, Изд. МГУ, 1957.

Оригинальные работы

17. Адамс Р., Камм Р. М., Синт. орг. преп., сб. 1, стр. 546, ИЛ, М., 1949.
18. Adickes F., Ber., 63, 2753 (1930).
19. Arndt F., Nachtwey P., Ber., 59, 448 (1926).
20. Arndt F., Severge T., Chem.-Ztg., 74, 140 (1950); Chem. Abstr., 44, 6129 (1950).
21. Ashmore S. A., Analyst, 72, 206 (1947).
22. Bagster L. S., J. Chem Soc., 111, 494 (1917); Chem. Zentr., 1918, I, 76.
23. Bailey K. C., J. Chem. Soc., 1939, 767.
24. Baouman A., Rev. matériaux construction trav. publ., Ed. C., № 390, 102; № 391, 126 (1948); Chem. Abstr., 42, 6508 (1948).
25. Bennett R. B. (Esso Research and Engineering Co.), пат. США 2790018 (1957); Chem. Abstr., 51, 13915d (1957).
26. Bjerrum N., Zechmeister L., Ber., 56, 894 (1923).
27. Bougault J., Cattelain E., Chabrier P., Bull. soc. chim. France, 1940, 7780.
28. Bruce W. F., Science, 87, 171 (1938).
29. Bryant W. M. P., Mitchell J. et al., J. Am. Chem. Soc., 62, 1, 4, 608 (1940); 63, 573, 2924, 2927 (1941); 66, 715, 782, 1662 (1944).
30. Bryant W. M. D., Mitchell J. Jr., Smith D. M., J. Am. Chem. Soc., 62, 3504 (1940).
31. Бурих П. Т., Журнал медицинской промышленности, 4, 39 (1949).
32. Clarke H. T., Taylor E. R., J. Am. Chem. Soc., 45, 830 (1923).
33. Cole P. J. (Allied Chemical & Dye Corps.), пат. США 2348329 (1944); Chem. Abstr., 39, 532 (1945).
34. Cole P. J. (Allied Chemical & Dye Corps.), пат. США 2393888 (1946); Chem. Abstr., 40, 2468 (1946).
35. Crowe R. W., Smyth Ch. P., J. Am. Chem. Soc., 73, 5406 (1951).
36. Dasler W., Bauer C. D., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 18, 52 (1946); Chem. Abstr., 40, 1443 (1946).
37. Денун К. мл., Синт. орг. преп., сб. 3, стр. 92, ИЛ, М., 1952.
38. Dimroth O., Ber., 32, 758 (1899).
39. Egan C. J., Luthy R., Ind. Eng. Chem., 47. 250 (1955).
40. Fisher F. R., Baxter R. A., Mines Mag., 30, 447, 465 (1940); Chem. Abstr., 34, 8111 (1940).
41. Fischer K., Z. angew. Chem., 48, 394 (1935).
42. Fuchs L., Spectrochim. Acta, 2, 243 (1942).
43. Gaspart R., Gillo L., Bull. soc. chim. Belg., 47, 933 (1939).
44. Graul R. J., Karabinos J. V., Science, 104, 557 (1946).
45. Guinot H., Bull. soc. chim. France (4), 37, 1008 (1925).
46. Harmse A., Pharmac. Weekbl., 78, 1085 (1941); Pharmaz. Zentralhalle, 83, 163 (1942).
47. Heininger S. A., Dazzi J., Chem. Eng. News, 35, № 9, 87 (1957).
48. Hess K., Frahm H., Ber., 71, 2627 (1938).
49. Hesse G., Schildknecht H., Angew. Chem., 67, 737 (1955).
50. Hoff M. C., Peterson K. C. (Standard Oil Co.), пат. США 2777888 (1957); Chem. Abstr., 51, 6997b (1957).
51. Holmes H. N., Beemann N., Ind. Eng. Chem., 26, 172 (1934); Chem. Abstr., 28, 1697 (1934).
52. Кауфман В., Дреджер Е., Синт. орг. преп., сб. 1, стр. 354, ИЛ, М., 1949.
53. Lepper W., Chem.-Ztg., 66, 34 (1942); Chem. Abstr., 37, 5695 (1943).
54. Лукаш Х., Кеннеди Э., Синт. орг. преп., сб. 3, стр. 475, ИЛ, М., 1952.
55. Lund H., J. Am. Chem. Soc., 74, 3188 (1952).
56. Lund H., Bjerrum J., Ber., 64, 210 (1931).
57. Мак-Клоски Ч., Кольмэн Дж., Синт. орг. преп., сб. 3, стр. 496, ИЛ, М., 1952.
58. Mackle H., Proc. Roy. Irish Acad., 52B, 49 (1948); Chem. Abstr., 43, 3780 (1949).
59. Mair J., J. Res. Bur. Stand., 9, 457 (1932).
60. Manske R. H., J. Am. Chem. Soc., 53, 1106 (1931); Синт. орг. преп., сб. 1, ИЛ, М., 1940.

61. Марвел К., Хеджер Р., Синт. орг. преп., сб. 1, стр. 544, ИЛ, М., 1949.
62. Mathews J. H., J. Am. Chem. Soc., **48**, 562 (1926).
63. Morton A. A., Mark J. G., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **6**, 151 (1934); Chem. Abstr., **28**, 3711 (1934).
64. Мозинго Р., Синт. орг. преп., сб. 3, стр. 338, ИЛ, М., 1952.
65. Ньюмэн М., Синт. орг. преп., сб. 3, стр. 344, ИЛ, М., 1952.
66. Orton K. J. P., Bradfield A. E., J. Chem. Soc., **125**, 983 (1927); Chem Abstr., **21**, 2661 (1927).
67. Pavlic A. A., Adkins H., J. Am. Chem. Soc., **68**, 1471 (1946).
68. Pestemer M., Angew. Chem., **63**, 122 (1951).
69. Peyer W., Pharmaz. Zentralhalle, **83**, 217 (1942).
70. Rosenthaler L., Pharm. Acta Helv., **12**, 6 (1937); Chem. Abstr., **31**, 2358 (1937).
71. Samdahl B., Norges Apotekerforen Tids., 49, 173 (1941); Chem. Abstr., **38**, 1846 (1944).
72. Shepard A. F., Henne A. L., Midgley T., J. Am. Chem. Soc., **53**, 1948 (1931).
73. Smith D. M., Bryant W. M. D., Mitchell J. et al., J. Am. Chem. Soc., **61**, 2407 (1939).
74. Smith E. L., J. Chem. Soc., **1927**, 1288.
75. Timmermans J., Gillo L., Roczniki Chem., **18**, 812 (1938); Chem. Abstr., 33, 4582 (1939).
76. Timmermans J., Martin F., J. Chim. phys., **23**, 747 (1926).
77. Tongberg C. O., Johnston F., Ind. Eng. Chem., **25**, 733 (1933).
78. Вендт В. П., ДАН СССР, **73**, 689 (1950).
79. Verhoek F. H., J. Am. Chem. Soc., **58**, 2577 (1936).
80. Vogel A. I., J. Chem. Soc., **1948**, 1845.
81. Вейнер Н., Синт. орг. преп., сб. 1, ИЛ, М., 1949.
82. Wieland H., Bettag L., Ber., **55**, 2249 (1922).
83. Willstätter R., Seitz F., Ber., **56**, 1392 (1923).
84. Winkler L. W., Ber., **38**, 3612 (1905).
85. Zacherl M. K., Mikrochemie ver. Mikrochim. Acta, **33**, **387** (**1948**).

ГЛАВА **XXIII**

Работа с газами и низкокипящими жидкостями

М. ГУДЛИЦКИЙ

1. БАЛЛОНЫ ДЛЯ СЖАТЫХ ГАЗОВ

Газы и низкокипящие жидкости сохраняют под давлением в *металлических баллонах*. Газы, критическая температура которых ниже комнатной, например водород, кислород, азот, находятся в баллонах в газообразном состоянии, и их количество пропорционально давлению внутри баллона. Наоборот, вещества, критическая температура которых выше комнатной, например хлор, аммиак, углекислый газ, сернистый газ, находятся в баллонах в жидком состоянии. При отборе какого-либо газа первого типа давление в баллоне уменьшается пропорционально отобранному количеству газа. При отборе газа, находящегося в баллоне в жидком состоянии, давление внутри баллона остается постоянным до тех пор, пока не испарится вся жидкость. После этого давление понижается пропорционально отобранному количеству газа. Само собой разумеется, что в последнем случае в баллоне можно сохранять значительно большее количество вещества, чем в случае постоянных газов.

1.1. Форма, размеры и материалы баллонов для хранения газов

Баллоны, рассчитанные для хранения газа под давлением, представляют собой цилиндры со сферическим дном и суженной верхней частью, снабженной стандартной резьбой. Часто баллоны снабжают подставкой, приваренной к дну, чтобы их удобно было хранить в вертикальном положении (рис. 526). За исключением некоторых специальных случаев, баллоны изготовляют из стали. Их внутренний объем составляет от 2 до 60 *л* и более. Специальные стальные баллоны или баллоны из дюралюминия могут быть и меньшего размера. Толщина стенок баллона зависит от давления, на которое он рассчитан. Постоянные газы обычно хранятся под давлением до 180 *атм*, однако по соображениям безопасности баллоны предварительно испытывают при значительно более высоком давлении. Испытание баллонов производится на заводе и повторяется периодически в соответствии с правилами техники безопасности.

1.2. Запорные вентили

Каждый баллон снабжается *запорным вентилем* и вентилем для тонкой регулировки давления при отборе газа.

Запорный вентиль, изображенный на рис. 527, изготовляется обычно из железа или бронзы и имеет коническую резьбу. Седло вентиля имеет уплотнение, которое

изготовляется из материала, инертного к действию данного газа. Вентиль наворачивают на верхнюю часть баллона. Герметичность достигается сильным затягиванием конической резьбы.

Один из выступов стандартного вентиля имеет внутренний канал, через который и выпускается газ из баллона. Отверстие этого канала закрывается специальной

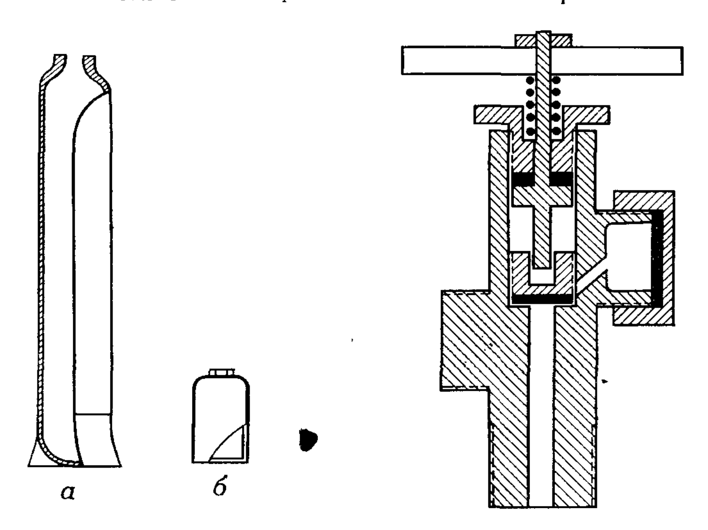


Рис. 526. Баллон для хранения газов под давлением.
а — баллон; *б* — колпачок.

Рис. 527. Запорный вентиль (разрез).

гайкой, которая при работе снимается. Для того чтобы она не потерялась во время работы, ее навинчивают на другой выступ с резьбой (см. рис. 527). При перевозке для предохранения вентиля на верхнюю часть баллона навинчивают железный колпачок (рис. 526, *б*).

1.3. Отбор жидкостей

Если необходимо отбирать из баллона вещество, находящееся в жидком состоянии, то проще всего *перевернуть баллон* вентилем вниз и наклонить его так, чтобы жидкость могла вытекать через открытый вентиль (рис. 528). При этом необходимо соблюдать меры предосторожности, так как низкокипящие жидкости интенсивно испаряются и сильно охлаждаются. Если газ, содержащийся в баллоне, может оказывать раздражающее действие (аммиак, хлор, сернистый газ, фтористый водород), то лучше работать в противогазе. Когда сжиженные газы подают в сосуды с большой теплоемкостью (например, в автоклавы), для устранения излишних потерь предварительно охлаждают сосуд до температуры более низкой, чем температура кипения сжиженного газа.

Специального упоминания заслуживают приемы работы с *сжиженным углекислым газом*. Если выпускать углекислый газ из перевернутого баллона, то он так сильно охлаждается, что превращается в сухой лед. Если на вентиль баллона надеть мешок (рис. 529), то в нем можно собирать сухой лед, пригодный для охлаждения до низких температур (—80°). Следует, однако, отметить, что этот способ приготовления *сухого льда* очень неэкономичен.

Иногда баллоны снабжают специальной трубкой, которая позволяет производить отбор жидких веществ из баллона, находящегося в горизон-

тальном положении (рис. 530). Из такого баллона жидкость выталкивается давлением паров и может быть подана по трубке в нужное место.

Хорошим способом отбора веществ, находящихся под давлением в жидком состоянии, является *перегонка из баллона*. Небольшие количества газа подаются по трубке в сосуд, помещенный в охлаждающую смесь,

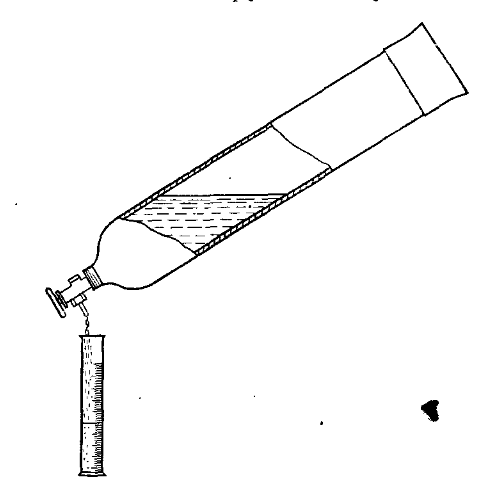


Рис. 528. Отбор жидкости из баллонов.

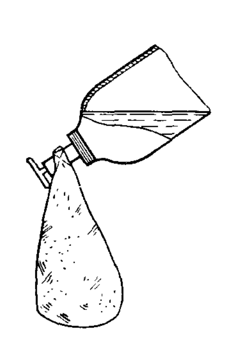


Рис. 529. Лабораторный способ приготовления сухого льда.

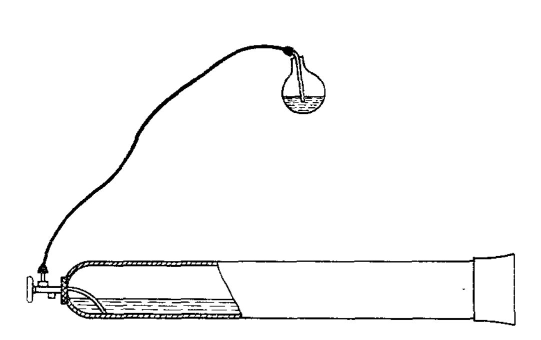


Рис. 530. Баллон, приспособленный для отбора жидкостей.

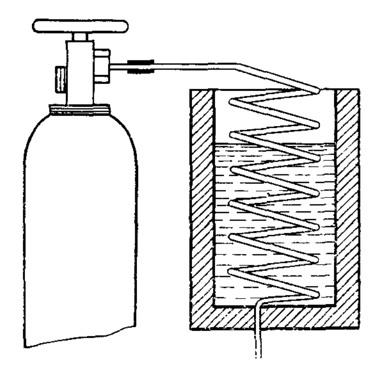


Рис. 531. Устройство для перегонки низкокипящей жидкости.

в котором они конденсируются. Если нужно отобрать большее количество газа, то к вентилю баллона приворачивают специальный холодильник (рис. 531), в котором и осуществляется конденсация выпускаемого газа. Для отбора газа с большой скоростью баллон нужно подогревать, так как его содержимое очень сильно охлаждается.

1.4. Отбор газов

Содержимое баллонов чаще всего отбирают в газообразном состоянии. Если нет необходимости в точной регулировке скорости выходящего газа, то достаточно закрепить на резьбе вентиля толстую резиновую трубку,

при помощи которой и отводится газ (рис. 532, *а*). Если под рукой нет достаточно широкой трубки, то можно вставить в отводящую трубку

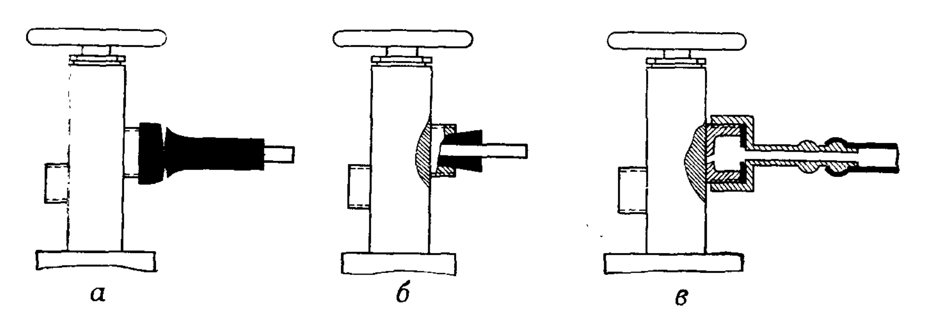


Рис. 532. Непосредственный отбор газа из баллона.
а — присоединение трубки к запорному вентилю; *б* — присоединение стеклянной трубки к вентилю; *в* — переходная трубка к запорному вентилю.

вентиля резиновую пробку с трубкой (рис. 532, *б*). Можно также навернуть на вентиль металлическую *переходную трубку*. При этом герметичность достигается при помощи прокладок из кожи, резины или олова (рис. 532, *в*).

Если необходимо точно регулировать отбор газа, то на резьбу запорного вентиля наворачивают *игольчатый вентиль* (рис. 533).

Наиболее точное регулирование отбора газа можно осуществить при помощи *редуктора* — мембранного вентиля, снабженного манометрами (рис. 534).

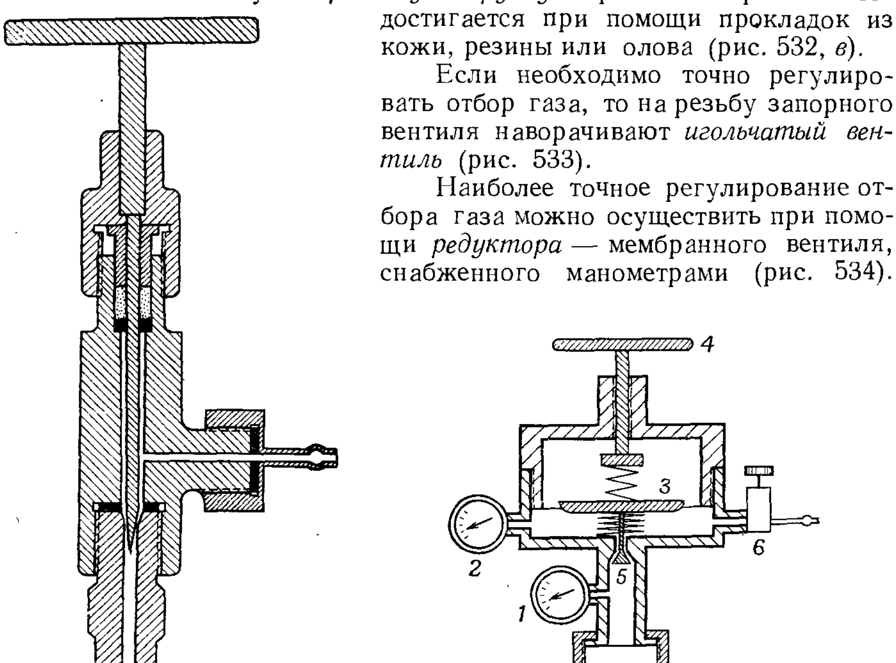


Рис. 533. Игольчатый вентиль (разрез).

Рис. 534. Схема редуктора (разрез).

Манометр *1* при открытом запорном вентиле баллона показывает давление в баллоне. Манометр *2*, отделенный от пространства, сообщающегося с баллоном конусом *5*, показывает давление отбираемого газа. В крайнем положении редуктора (редуктор закрыт) ключ *4* полностью вывернут вращением против хода часовой стрелки. Конус, соединенный с мембраной *3*, плотно сидит в седле и отделяет пространство, сообщаю

щееся со вторым манометром, от содержимого баллона. Если надо отбирать газ из баллона под некоторым постоянным давлением, меньшим, чем давление в баллоне, то вентиль *6* закрывают, а ключ *4* вращают по направлению движения часовой стрелки. При этом мембрана с конусом отжимается, благодаря чему газ имеет возможность проникать из камеры, соединенной с баллоном, в пространство между мембраной и вентилем *6*. По достижении необходимого давления вентиль *6* открывают и в случае необходимости снова регулируют давление во второй камере ввертыванием ключа *4*. По окончании отбора газа ключ *4* выворачивают. Конус *5* садится в седло и запирает редуктор. Редуктор для баллонов с кислородом нельзя смазывать, так как в этом случае при открывании баллона может произойти взрыв.

1.5. Материалы для изготовления вентилей и уплотнений

Большинство запорных и редукционных вентилей изготовляют из *бронзы*. При работе с аммиаком и ацетиленом используют *железные вентили*.

Между резьбой запорного вентиля баллона и накидной гайкой редукционного вентиля помещают *уплотняющие прокладки*. Для баллонов с водородом, азотом, углекислым газом и другими некорродирующими газами достаточно *кожаных прокладок*. Более универсальными являются *резиновые прокладки*, которые можно изготовить из листа резины при помощи двух сверл для пробок (рис. 535). Часто употребляют также фибровые прокладки.

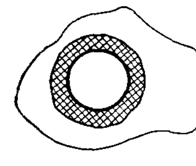


Рис. 535. Уплотнение.

При работе с корродирующими газами — хлором, хлористым водородом, аммиаком, сернистым газом — применяют *асбестовые уплотнения*. При работе с хлором, хлористым водородом, фтористым водородом и трехфтористым бором часто используют *оловянные прокладки*.

Уплотняющие прокладки для кислородных баллонов следует изготовлять только из таких материалов, которые не способны загореться в атмосфере кислорода. В этом случае нельзя употреблять кожаные, резиновые или фибровые прокладки, а редуктор и вентили нельзя смазывать горючими смазками.

1.6. Маркировка баллонов

В Советском Союзе в баллонах поставляются *водород, азот, аргон, гелий, кислород, хлор, аммиак, ацетилен, смесь пропана с бутаном, закись азота, фосген, хлористый метилен* и ряд других газов. Баллоны с наиболее употребительными газами окрашены в определенные цвета или маркированы цветными полосами. Кроме того, некоторые баллоны различаются по типу резьбы запорного вентиля. Так, в отличие от всех других баллонов баллоны с водородом, этиленом, пропаном и некоторыми другими горючими газами имеют левую резьбу запирающих вентилей. Помимо разницы в резьбе, некоторые баллоны различаются и по способу крепления вентилей тонкой регулировки. Так, например, редукторы для ацетиленовых баллонов приворачиваются при помощи специальных узлов.

Давление внутри баллона определяется у сжиженных газов упругостью паров при данной температуре, а у постоянных газов — степенью сжатия. Ацетилен находится в баллонах в виде раствора в ацетоне, от паров которого газ перед использованием приходится очищать. Давление, под которым находятся газы в баллонах, а также обозначения баллонов с газами приведены в табл. 62.

Таблица 62

Давление и состояние газообразных веществ в баллонах (стандартные окраски и надписи)

Название газа	Окраска баллона [a]	Надписи на баллоне и цвет надписи [a]	Максимальное давление газа в баллоне, *ат*	Состояние газа в баллоне
Водород	Темно-зеленая; две красных полосы на верхней части баллона и одна красная полоса внизу	Красными буквами «Водород»	150	Газообразный
Кислород	Голубая	Черными буквами «Кислород»	150	Газообразный
Азот	Черная; одна коричневая полоса на верхней цилиндрической части	Желтыми буквами «Азот»	150	Газообразный
Сжатый воздух	Черная	Белыми буквами «Сжатый воздух»	150	Газообразный
Аммиак	Желтая	Черными буквами «Аммиак»	30	Сжиженный
Углекислый газ	Черная	Желтыми буквами «Углекислота»	До 125	Сжиженный
Ацетилен	Белая	Красными буквами «Ацетилен»	До 20	Растворен в ацетоне, пропитывающем пористую массу
Пропан, бутан	Красная	Белыми буквами название газа	До 30	Сжиженный
Метан, этилен	Красная	Белыми буквами «Метан», «Этилен»	До 150	Газообразный
Сернистый ангидрид	Черная	Белыми буквами «Сернистый газ»	6	Сжиженный
Хлор	Защитная	Без надписи	До 30	Сжиженный
Фосген	Черная	Без надписи	До 30	Сжиженный

[a] Приведены надписи и цвета, принятые в СССР.— *Прим. перев.*

2. ПОЛУЧЕНИЕ ГАЗОВ

Газы, не поставляемые промышленностью, приготовляют в лабораториях в специальных приборах. Простейшим прибором для получения газов служит *колба*, соединенная герметичной линией с сосудом, в который надо подавать газ (рис. 536).

Удобным лабораторным прибором для получения газов, образующихся при взаимодействии жидкостей с твердыми веществами, является *аппарат Киппа* (рис. 537).

Он состоит из двух соединенных шаров *1*, снабженных тубусом *2* и воронкой *3*, конец которой доходит до дна нижнего шара. Воронка соединена с верхним шаром при помощи шлифа. Через тубус *2* в прибор насыпают куски твердого реактива, которые задерживаются в верхнем шаре. Тубус закрывают пробкой с перекрытым краном *5*. В воронку *3* наливают жидкость, так чтобы она достигла твердого вещества в верхнем шаре. При закрытом кране *5* выделяющийся газ выталкивает жидкость через нижний шар в воронку *3*. Так как при этом прекращается контакт жидкости с твердым веществом, то прекращается и выделение газа. Если отбирать газ, открывая кран *5*, то жидкость, вытекая из воронки *3*, снова попадает в верхний шар, что приводит к образованию новой порции газа. Последний выделяется до тех пор, пока его давление не окажется достаточным для того, чтобы снова выдавить жидкость в воронку *3*, и т. д. При получении корродирующих или пахучих газов воронку *3* закрывают жидкостным затвором.



Рис. 536. Колба для получения газа.

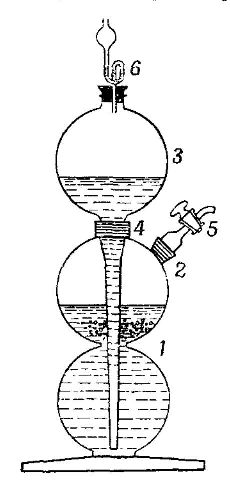


Рис. 537. Аппарат Киппа.

Хотя аппарат Киппа весьма универсален, его применяют в настоящее время почти исключительно для получения углекислого газа из мрамора и соляной кислоты и для получения сероводорода из сернистого железа и разбавленной соляной кислоты.

2.1. Получение хлористого и бромистого водорода

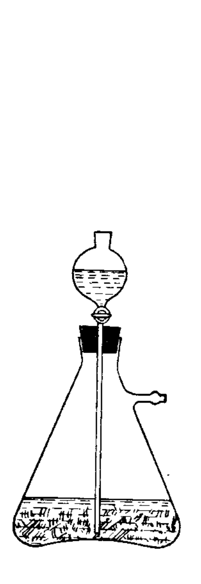
Для получения небольших количеств хлористого водорода можно использовать *толстостенную склянку для отсасывания*, снабженную пробкой и воронкой, конец которой доходит почти до дна склянки (рис. 538).

В склянку наливают концентрированную серную кислоту, а воронку наполняют соляной кислотой. При помощи капельной воронки к серной кислоте постепенно прибавляют соляную кислоту. Последняя, будучи легче серной кислоты, поднимается вверх, выделяя хлористый водород, который удаляется через боковой отвод колбы. Равномерного выделения хлористого водорода можно добиться, если на дно склянки насыпать слой колец Рашига или каких-либо других крупнозернистых веществ.

Прибор для получения больших количеств хлористого водорода изображен на рис. 539 [8].

Он состоит из склянки с нижним тубусом *1* и колонки *2*, наполненной кольцами Рашига. При закрытом кране *1* в склянку наливают концентрированную соляную кислоту. Концентрированную серную кислоту прибавляют из делительной воронки *3*.

Выделяющийся хлористый водород поднимается в колонке навстречу току серной кислоты (которая таким образом подсушивает газ) и выходит через боковую трубку *4*. Через тубус *1* из колбы периодически выпускают отработанную серную кислоту. Последняя все еще содержит значительное количество растворенного хлористого



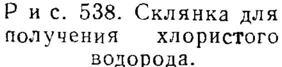


Рис. 538. Склянка для получения хлористого водорода.

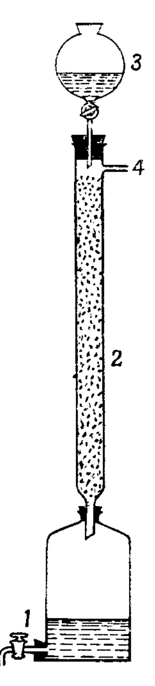


Рис. 539. Получение хлористого водорода в больших количествах.

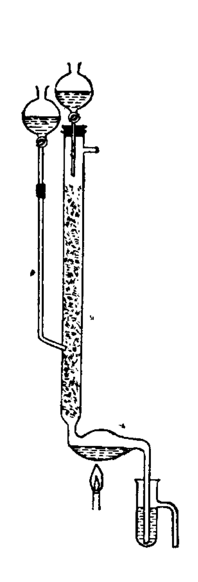


Рис. 540. Получение хлористого водорода при нагревании.

водорода, который выделяется из нее при перемешивании. Более полное использование кислот достигается в приборе, изображенном на рис. 540, в котором серная и соляная кислоты реагируют при кипении [9].

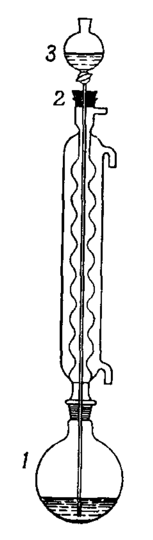
Бромистый водород нельзя приготовить вышеуказанными методами, так как он частично окисляется концентрированной серной кислотой до брома. Поэтому бромистый водород получают гидролизом бромидов фосфора, образующихся при взаимодействии фосфора и брома или действием брома на тетралин. Бромистый водород может быть также приготовлен взаимодействием отмеренных объемов водорода и брома.

Прибор для получения бромистого водорода из брома, фосфора и воды изображен на рис. 541.

В колбу *1*, снабженную шлифом, помещают красный фосфор и приливают приблизительно пятикратное количество постоянно кипящей бромистоводородной кислоты. Колбу соединяют с пришлифованным обратным холодильником *2*, снабженным отводом для бромистого водорода и капельной воронкой *3* с длинным концом, доходящим почти до дна колбы. С помощью делительной воронки в колбу прикапывают бром с такой скоростью, чтобы смесь равномерно кипела. Вода, увлеченная бромистым водородом, конденсируется в обратном холодильнике, а следы брома улавливаются в очистительной колонке с красным фосфором (см. разд. «Очистка газов»). В следующей колонке бромистый водород досушивается безводным бромистым кальцием (см. разд. «Осушение газов»).

Удобным методом получения сухого бромистого водорода является *бромирование тетралина* [1]. При взаимодействии 1 моля тетралина с 2 молями брома выделяется 4 моля бромистого водорода. Реакцию проводят в приборе, изображенном на рис. 542.

В колбе *1*, снабженной делительной воронкой *2* и колонкой *3* с кольцами Рашига, кипятят тетралин. К кипящему тетралину из капельной воронки прибавляют бром.



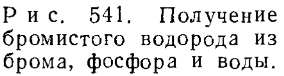


Рис. 541. Получение бромистого водорода из брома, фосфора и воды.

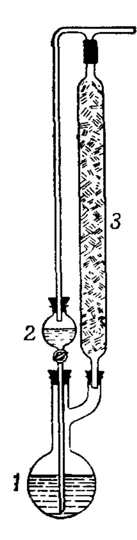


Рис. 542. Полученне бромистого водорода из брома и тетралина.

Бромистый водород, образующийся при взаимодействии тетралина с бромом, подиимается по колонке, в которой конденсируется тетралин, и через верхнюю часть колонки удаляется из прибора. Колонка соединена с капельной воронкой трубкой, которая уравнивает давление, что позволяет осуществить непрерывную подачу брома.

Бромистый водород из водорода и брома получают в приборе, изображенном на рис. 543 [4].

Водород из баллона подают по трубке, опущенной до дна в колбу *1*, содержащую бром. Колба погружена в баню, нагретую до 50—60°. При этой температуре водород

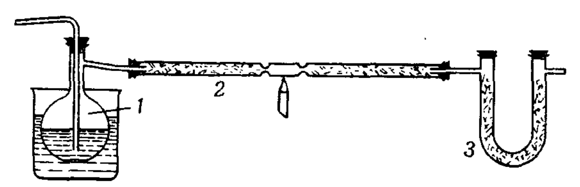


Рис. 543. Получение бромистого водорода из брома и водорода.

насыщается необходимым количеством брома. Насыщенный бромом водород пропускают через трубку *2* из тугоплавкого стекла, которая на концах наполнена кольцами Рашига или черепками обожженной глины. В средней, незаполненной части трубки происходит сгорание водорода; набитые кольцамн Рашига части трубки служат для того, чтобы не допускать расширения зоны горения. Среднюю часть трубки нагревают на небольшом пламени до тех пор, пока не начнется реакция между водородом и бромом. Признаками начала реакцин являются появленне едва заметного пламени и выделение тепла.

Если пламя в средней части трубки по какой-либо причине гаснет, то появляющиеся пары брома попадают в продукты реакции. Поэтому бромистый водород всегда пропускают через U-образную трубку с медными стружками *3*, на которых задерживаются пары брома.

Выбор способа получения зависит от требуемой чистоты бромистого водорода. Бромистый водород, приготовленный из брома, фосфора и воды, обычно загрязнен небольшими количествами фосфористого водорода; продукт, полученный из брома и тетралина, может содержать небольшое количество тетралина, а бромистый водород, полученный из брома и водорода,— небольшую примесь воды.

2.2. Лабораторные способы приготовления других газов

Лабораторный прибор для получения *ацетилена* из карбида кальция изображен на рис. 544.

Ацетилен, образующийся при взаимодействии карбида кальция с водой, выталкивает воду из внутреннего сосуда *2* с дырчатым дном в пространство *1* между внутренним и внешним сосудами. Когда внутренний сосуд наполнится ацетиленом, дальнейшее

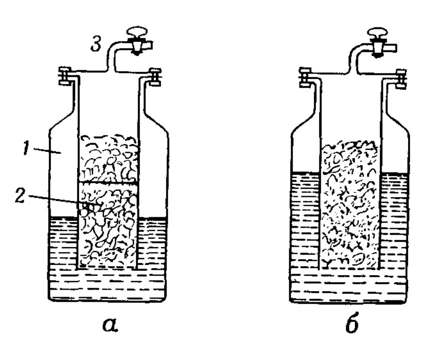
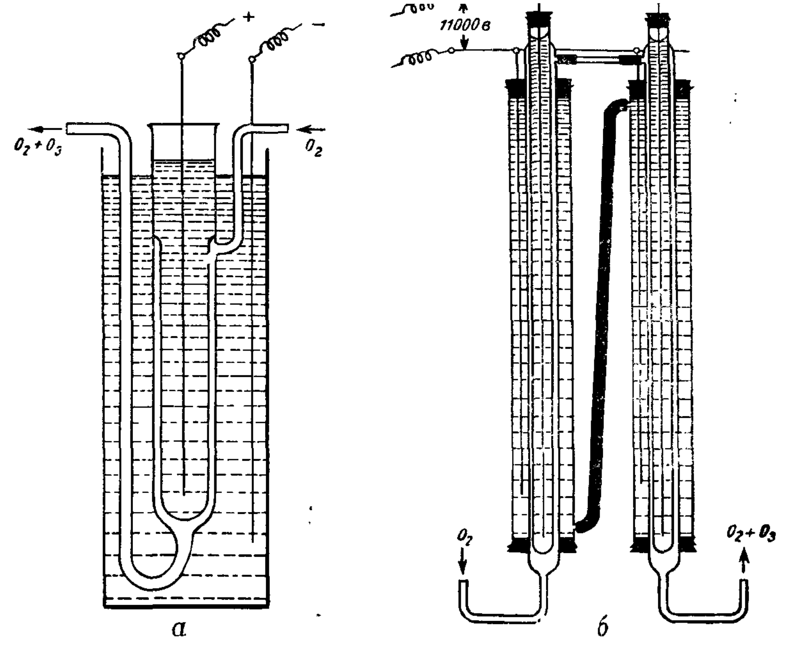


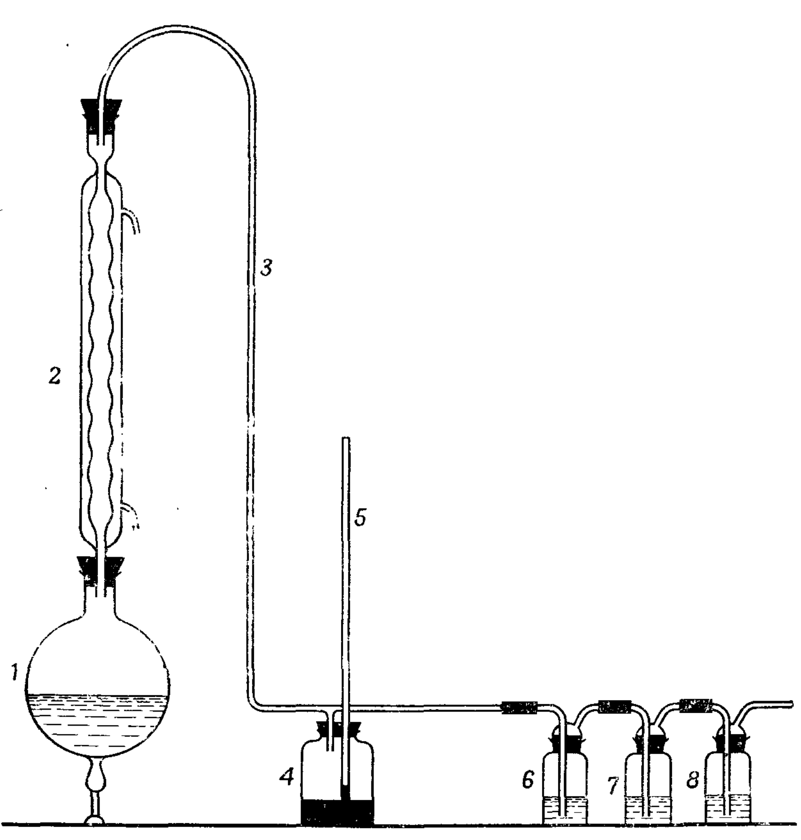
Рис. 544. Генератор ацетилена.
а — при отборе газа; *б* — при закрытом кране.

его выделение прекращается. Если ацетилен начинают отбирать через кран *3*, то вода снова попадает во внутренний сосуд, благодаря чему возобновляется выделение ацетилена.

Для получения *озона* воздух или, лучше, кислород пропускают через прибор, в котором происходит тихий электрический разряд. Описано несколько типов приборов для получения озона в лабораторных условиях. Можно рекомендовать, например, прибор, описанный в сборнике «Синтезы органических препаратов» [6]. Озонатор Гарриса изображен на рис. 545, *а* [7]. На рис. 545, *б* представлен озонатор Физера [5], который можно собрать из деталей, имеющихся в любой лаборатории. Кислород (рис. 545, *а*) проходит через кольцевое пространство между двумя трубками, внутренняя из которых наполнена разбавленным раствором какой-нибудь неорганической соли. Обе трубки погружены в более широкую трубку с водой. В среднюю трубку опущен электрод, находящийся во время работы под напряжением около 11 000 *в*. Жидкость во внешней трубке заземлена при помощи второго электрода. Внешняя трубка присоединена к водопроводу, благодаря чему прибор в процессе работы можно охлаждать током воды. Несколько таких ячеек соединяют в батарею, которая позволяет получать кислород, содержащий 3—6% озона.



Р и с. 545. Озонаторы.



Р и с. 546. Прибор для получении бромистого метила.

Бромистый метил можно приготовить взаимодействием бромистого калия с разбавленной серной кислотой и метиловым спиртом в приборе, изображенном на рис. 546.

В колбе *1* нагревают до умеренной температуры смесь 720 *г* бромистого калия, 540 *мл* метанола, 790 *мл* концентрированной серной кислоты и 540 *мл* воды. Образующийся бромистый метил отводится через обратный холодильник *2*, в котором конденсируются пары метилового спирта. Через трубку *3* бромистый метил поступает в предохранительную склянку с ртутью. Опущенная в эту склянку трубка *5* служит для выравнивания давления в приборе. Бромистый метил промывают водой в склянке *6* и сушат концентрированной серной кислотой в промывалках *7* и *8*. Чистый продукт конденсируют в колбе, погруженной в баню с сухим льдом, или используют непосредственно в виде газа.

Окись азота получают кипячением разбавленной азотной кислоты с мышьяковистым ангидридом или с крахмалом. Реакцию проводят в колбе с обратным холодильником. Азотная кислота конденсируется и возвращается в колбу, а окись азота отводится через верхний конец холодильника.

Прописи для получения других газов можно найти в специальной литературе [1—3].

3. ПРИЕМЫ РАБОТЫ С ГАЗАМИ И НИЗКОКИПЯЩИМИ ЖИДКОСТЯМИ

3.1. Хранение газов и наполнение ими сосудов

Трудноконденсируемые газы хранят в газообразном состоянии. Низкокипящие жидкости можно хранить как в газообразном, так и в жидком состоянии. Поскольку объем веществ в газообразном виде в 200—1500 раз больше, чем в жидком состоянии, для хранения газообразных веществ необходимы большие сосуды. Непродолжительное время газы можно сохранять в приборе, изображенном на рис. 547, над жидкостью, в которой данный газ не растворяется или растворяется лишь в незначительной степени. Наиболее подходящей жидкостью для хранения углеводородов является ртуть; галогенопроизводные углеводородов можно сохранять и над водой, в которой они почти нерастворимы. Еще лучше использовать 50%-ный водный раствор глицерина или насыщенный водный раствор хлористого натрия. Удобнее всего хранить газы и низкокипящие жидкости в предварительно эвакуированных *стеклянных сосудах* или в *газометрах*.

Газометр (рис. 548) представляет собой цилиндрический сосуд, снабженный нижним патрубком, закрываемым накидной гайкой с заглушкой *1* и водомерным стеклом, показывающим количество газа в газометре. В верхней части резервуара имеется трубка с краном для выхода газа *2* и сосуд с жидкостью, сообщающийся с резервуаром *3* при помощи опущенной до дна трубки с краном *4*. Для наполнения газометра газом в него сначала наливают воду из резервуара *3* через кран *4* при открытом кране *2*. Затем краны *2* и *4* закрывают, снимают заглушку *1*, вводят в нижний тубус трубку и подают через нее газ. По мере заполнения газометра вода вытекает через тубус *1*. Когда газометр почти заполнится газом, тубус *1* снова закрывают. Для того чтобы отбирать газ из газометра, сосуд *3* наполняют водой и открывают краны *4* и *2*.

Для работы с небольшими объемами газов можно использовать простой прибор, изображенный на рис. 549. Он состоит из резервуара для газа *1*, точно такого же сосуда для жидкости *2*, соединяющей их трубки *3*, отводной трубки *4* и выравнивающей давление трубки *5*. Газ, подаваемый под небольшим давлением через трубку *4*, выталкивает соответствующий объем воды через трубку *3* из нижнего сосуда в верхний, в то время как воздух выходит из верхнего сосуда через трубку *5*. Затем кран *4* закрывают

и хранят газ под гидростатическим давлением жидкости, находящейся в сосуде *2*. В случае необходимости газ под давлением того же самого столба жидкости выпускают через кран *4*.

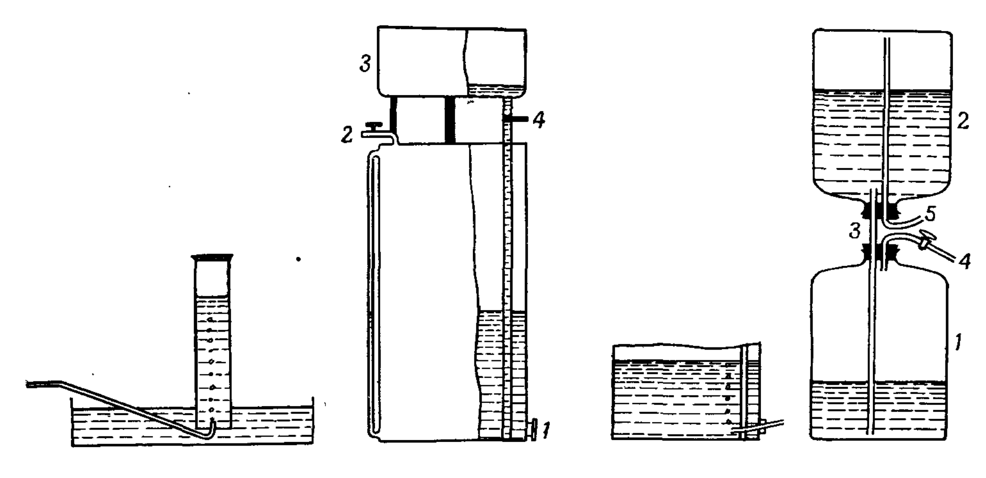


Рис. 547. Простой прибор для собирания газов.

Рис. 548. Газометр.

Рис. 549. Приемник для газа.

Значительно удобнее хранить низкокипящие жидкости в жидком состоянии в запаянных стеклянных сосудах под давлением. Если давление паров низкокипящей жидкости при комнатной температуре не превышает

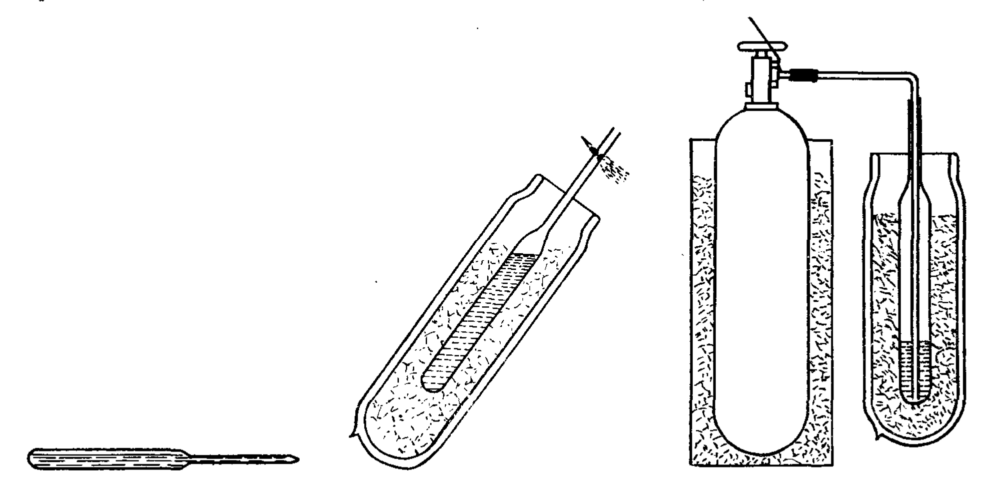


Рис. 550. Ампула с низкокипящей жидкостью.

Рис. 551. Запаивание ампулы с низкокипящей жидкостью.

Рис. 552. Прибор для насасывания низкокипящих жидкостей в баллоны.

нескольких атмосфер, то такой сосуд можно безопасно хранить в холодильнике. В качестве стеклянных сосудов для хранения низкокипящих жидкостей можно использовать колбы или ампулы. Наиболее пригодны продолговатые *стеклянные ампулы* (рис. 550) из молибденового стекла.

Перед наполнением ампулы надо тщательно проверить, нет ли в стенках трещин или капиллярных отверстий. Ампулу, как правило, заполняют жидкостью не более чем на три четверти. Перед запаиванием ампулу помещают в сосуд Дьюара, содержащий охлаждающую смесь (сухой лед, жидкий воздух) (см. гл. I, стр. 15). Таким образом можно запаивать ампулы, наполненные очень летучими и горючими веществами (рис. 551).

Для хранения низкокипящих жидкостей лучше всего использовать *металлические баллоны* (стр. 616). Баллон охлаждают сухим льдом или жидким воздухом, откачивают при помощи водоструйного насоса, затем закрывают вентиль, присоединяют к нему всасывающую трубку и, осторожно открывая вентиль, всасывают предварительно охлажденную низкокипящую жидкость в баллон (рис. 552). Если под рукой нет устройства для пересасывания жидкости, то после охлаждения баллона можно отвернуть вентиль, налить в баллон охлажденную жидкость и снова навернуть вентиль. Оба способа наполнения баллонов применимы и в том случае, когда в баллоне уже имеется некоторое количество того же вещества.

3.2. Транспортировка газов и низкокипящих жидкостей в лабораторных условиях

Внутрилабораторную транспортировку газов осуществляют при помощи металлических, стеклянных или пластмассовых трубопроводов.

Металлические трубки используют для подачи газов только в тех случаях, когда нельзя использовать трубки из других материалов, и прежде всего при работе с газами под большим давлением, например при передавливании газа из баллона в автоклав. В этом случае лучше применять медную трубку или медный капилляр, прикрепляемый к баллону и к автоклаву при помощи накидных гаек (см. стр. 619) *. Иногда используют медные трубки, когда работают при повышенной температуре (газ приходится подогревать перед подачей его в реакционный сосуд). Недостаток металлических трубопроводов заключается в их непрозрачности, поэтому во всех случаях, когда это позволяют механические и температурные условия, отдают предпочтение стеклянным линиям для подачи газов. Со стеклом можно работать при подаче жидкости под избыточным давлением до 7 *ати*, а при подаче газа — приблизительно до 0,5 *ати*.

Помимо прозрачности, стеклянные трубопроводы имеют и другие преимущества. Так, они не подвергаются коррозии (газы, разрушающие стекло,— фтористый водород и фтор — в лабораторной практике применяют редко). Стеклянным трубкам можно придать любую форму, их можно легко припаивать к другим трубкам или к реакционным сосудам. Поскольку длинные стеклянные трубопроводы недостаточно упруги, рекомендуется составлять линию для подачи газа из сравнительно коротких стеклянных трубок, соединенных резиновыми трубками. В этом случае стеклянные трубки необходимо соединять «встык», с тем чтобы газ соприкасался с минимальной поверхностью соединительных звеньев.

Для большей подвижности и упругости трубопроводов в некоторых случаях в них вставляют секции из *резиновых трубок*. Такие трубки непригодны для работы с хлором, галогеноводородами, озоном, бромистым метилом и бромистым этилом, так как под влиянием этих веществ резина быстро

---

* Медные трубки нельзя применять при работе с ацетиленом из-за возможности образования взрывчатых ацетиленидов меди.— *Прим. ред.*

твердеет и разрушается. Резиновые трубки не рекомендуется также применять для подачи водорода, так как он понемногу диффундирует через их стенки.

Во всех этих случаях резиновые трубки заменяют трубками из пластических масс. Чаще всего применяют *трубки из пластифицированного винидура* (поливинилхлорид, пластифицированный дибутилфталатом). Такие трубки по своей эластичности приближаются к резиновым. Их недостатком является незначительная упругость, вследствие чего трубки из поливинилхлорида нельзя натягивать на стеклянные или металлические трубки значительно большего диаметра. Для этого можно, однако, воспользоваться термопластичностью поливинилхлорида: конец винидуровой трубки нагревают паром или кипящей водой и в разогретом состоянии натягивают ее на стеклянную или металлическую трубку. Поливинилхлорид устойчив почти ко всем газам. Однако при длительном контакте с хлором, фтористым водородом и другими галогеноводородами трубки из поливинилхлорида постепенно разрушаются и их приходится часто менять.

Еще более стойки трубки из полиэтилена. Так же как и трубки из поливинилхлорида, они неэластичны, но при нагревании до 120—150° быстро размягчаются. В разогретом состоянии полиэтиленовые трубки легко можно надеть на стеклянные трубки большего диаметра. Трубки из полиэтилена не пристают, однако, к стеклу так плотно, как резиновые трубки или трубки из поливинилхлорида, вследствие чего в местах соединений может образоваться течь.

Перемещение газов по трубопроводу осуществляется за счет избыточного давления на входе или пониженного давления на выходе. Если газ отбирают из баллона, то избыточное давление, необходимое для перемещения газа, регулируют вентилем. Для поддержания во время работы постоянного избыточного давления пользуются простым устройством, изображенным на рис. 553.

Газ подается по трубке *2* в реакционный сосуд под таким избыточным давлением, чтобы избыток газа не выходил через вертикальную трубку *1* Т-образного тройника. Избыточное давление газа равняется гидростатическому давлению столба жидкости высотой *h* и определяется, помимо высоты столбика, плотностью жидкости. Величину избыточного давления можно регулировать, погружая или частично вынимая трубку из жидкости.

При отборе газа из газометра избыточное давление определяется гидростатическим давлением в жидкостном затворе газометра. При отборе газа, образующегося при химической реакции в закрытом сосуде, избыточное давление определяется скоростью реакции.

Для засасывания газов удобно использовать *аспиратор* (*сосуд Мариотта*), в котором вакуум определяется разницей уровней жидкости в резервуаре *1* и в отводной трубке *2* (рис. 554). При применении аспиратора газ подается с переменной скоростью. Бо́льший вакуум достигается при всасывании газа при помощи водоструйного и масляного насосов (см. раздел, посвященный работе в вакууме).

Низкокипящие жидкости транспортируют как в газообразном, так и в жидком состоянии. В жидком состоянии их можно переместить в другой сосуд переливанием, передавливанием или перегонкой.

Переливание низкокипящих жидкостей сопряжено с большими потерями и с увлажнением вещества. Потери при переливании тем больше, чем ниже температура кипения жидкости и чем выше теплоемкость неохлажденных предметов, с которыми соприкасается жидкость при переливании.

Поэтому сосуд, содержащий низкокипящую жидкость, так же как и сосуд, в который ее переливают, должны быть хорошо охлаждены. Воронку для переливания охлаждать не надо, так как ее теплоемкость невелика. При

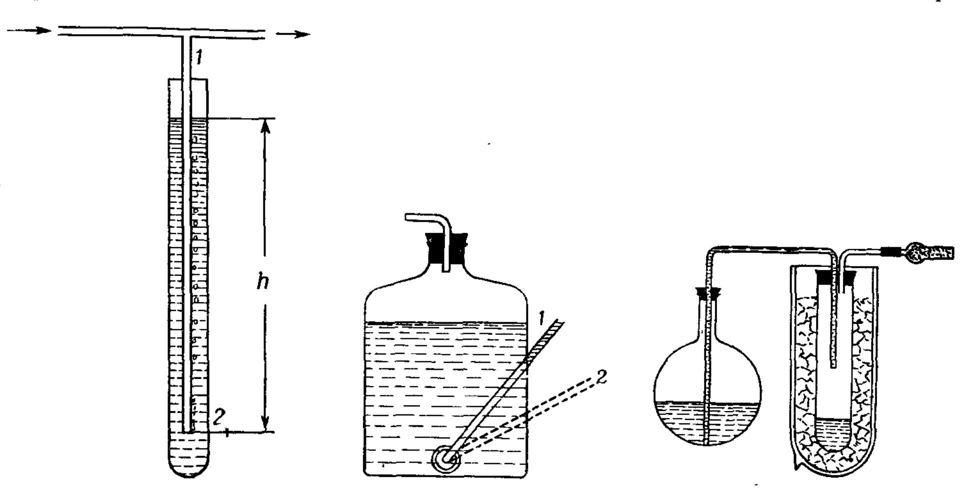


Рис. 553. Устройство для выравнивания давления (маностат).

Рис. 554. Сосуд Мариотта.

Рис. 555. Устройство для передавливания низкокипящих жидкостей.

работе с большими сосудами и большими количествами низкокипящих жидкостей потери при переливании, как правило, не превышают 1%. Нежелательное увлажнение низкокипящих жидкостей при переливании

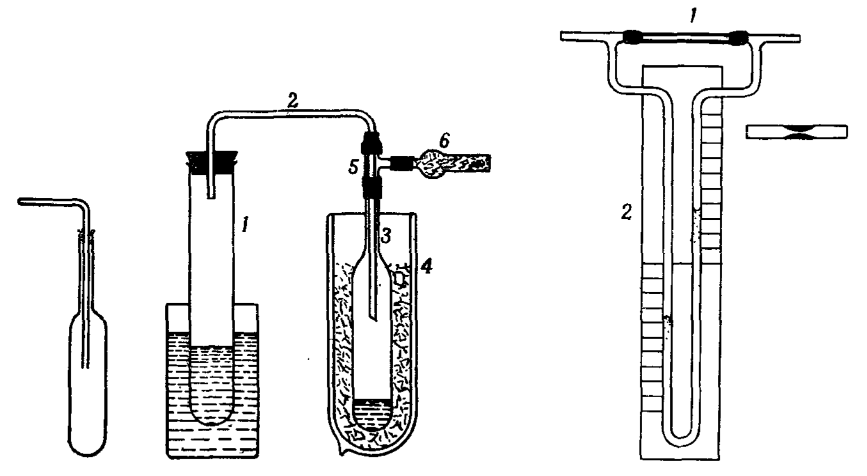


Рис. 556. Устройство для простой перегонки низкокипящих жидкостей.

Рис. 557. Расходомер.
1 — капилляр; 2 — манометр.

может быть весьма значительным, так как на стенках охлажденных сосудов и на поверхности переливаемой жидкости интенсивно конденсируется влага из воздуха.

Удобнее *переливать* низкокипящие жидкости при помощи сифона, изображенного на рис. 555. Отверстие около трубки в горле колбы, в кото-

рую передавливают жидкость, закрывают пробкой, снабженной хлоркальциевой трубкой. Давление, необходимое для передавливания жидкости, образуется в колбе, как только ее вынимают их охлаждающей бани. Скорость передавливания можно повысить осторожным нагреванием колбы. Потери вещества и степень его увлажнения незначительны.

Наиболее совершенный, но сравнительно редко употребляемый способ транспортировки низкокипящих жидкостей — *перегонка*. Простой прибор для этой операции изображен на рис. 556.

Сосуд *1*, из которого надо перегонять жидкость, соединен трубкой *2* с приемником *3*, погруженным в охлаждающую баню. Соединение трубки *2* с приемником *3* осуществляется при помощи отрезков резиновой трубки и Т-образного тройника, который служит для сообщения прибора с атмосферой через хлоркальциевую трубку *6*. Перед началом перегонки в охлажденную жидкость в сосуде *1* помещают «кипятильник» для того, чтобы предотвратить неравномерное кипеиие (см. гл. XI, стр. 215). Как только убирают охлаждающую баню, в которую был погружен сосуд *1*, низкокипящая жидкость начинает перегоняться в приемник *3*. Скорость перегонки можно регулировать осторожным подогреванием сосуда *1* на водяной бане.

3.3. Дозирование газов и низкокипящих жидкостей

Низкокипящие жидкости дозируют после предварительного охлаждения при помощи мерных сосудов или взвешиванием. Взвешивание нужно проводить очень быстро, так как в противном случае колба с низкокипящей жидкостью в процессе взвешивания сильно охлаждается и на ее стенках конденсируется влага из воздуха. При взвешивании сосуды с низкокипящими жидкостями не следует плотно закрывать, чтобы в них не возникало избыточного давления. Потери низкокипящих жидкостей во время взвешивания при хорошем предварительном охлаждении обычно невелики.

Газы дозируют, измеряя их объем или прямым взвешиванием. Объем газа можно измерить, направляя его непосредственно в калиброванный сосуд (мерный цилиндр) или пропуская его через расходомер. Последний способ применяют для определения общего количества газа, протекающего через трубопровод. Если известна скорость протекания газа через определенное сечение и время, в течение которого подается газ, то легко можно вычислить объем прошедшего газа.

Скорость газового потока измеряется *расходомерами*, измеряющими избыточное давление, возникающее в капиллярном сужении газовой линии. Это избыточное давление можно измерить при помощи жидкостного манометра по схеме, представленной на рис. 557.

Расходомеры наполняют какой-либо жидкостью. Ртуть вследствие своей высокой плотности мало пригодна для наполнения расходомеров. Чаще применяют воду и органические растворители (четыреххлористый углерод, гексан, парафиновое масло, дибутилфталат и др.). Чем легче жидкость, наполняющая расходомер, тем последний чувствительнее и тем меньшие количества газа можно измерять с его помощью. Расходомер, включенный в газовую линию, должен быть предварительно прокалиброван. Калибровку расходомера целесообразно производить с помощью того газа, расход которого собираются определить. Если расходомер был прокалиброван с помощью другого газа, необходимо ввести поправочный коэффициент, так как линейные скорости двух газов, имеющих различные вязкость и плотность, сильно различаются при одном и том же избыточном давлении.

Газ подается в расходомер под постоянным избыточным давлением. Когда столбик жидкости в манометре установится, измеряют разницу

уровней жидкости в обеих трубках и расход газа в единицу времени. Для этого газ собирают в мерный цилиндр или в сосуд Мариотта (рис. 558).

Объем воды, вытекающей из мерного цилиндра, равен объему газа, прошедшего через расходомер. При точной работе необходимо вводить

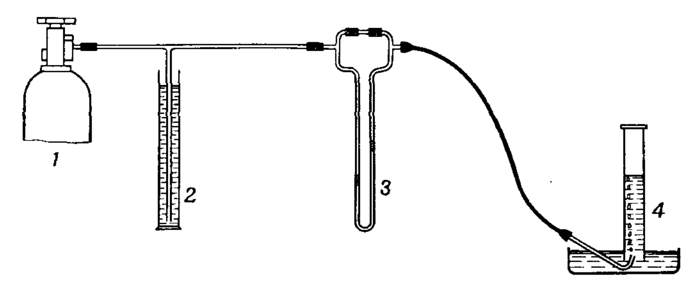


Рис. 558. Калибрование расходомера.
1 — баллон; *2* — маностат; *3* — расходомер; *4* — калиброванный приемник газа.

поправки на изменение давления газа и учитывать упругость паров жидкости. Таким образом измеряют количество газа, прошедшего через расходомер в единицу времени при нескольких значениях избыточного давления. На основе ряда таких измерений составляют таблицу или график,

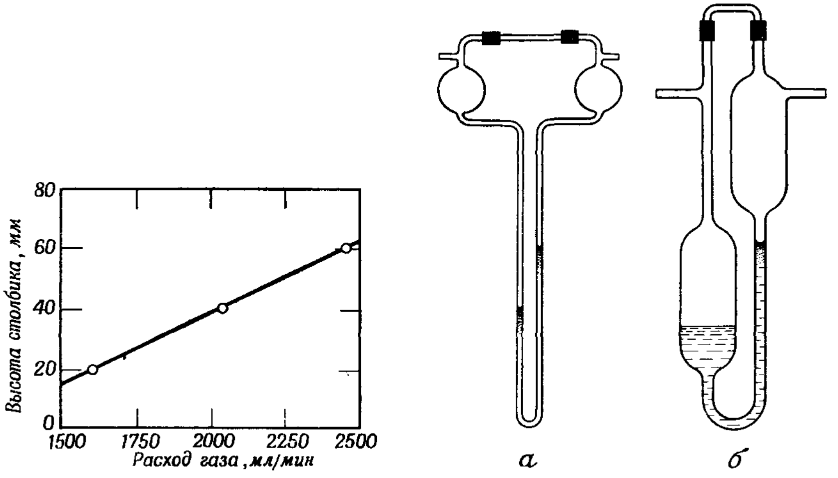


Рис. 559. Кривая калибровки расходомера.

Рис. 560. Расходомеры.

позволяющие переводить показания манометра в количество газа, прошедшего через расходомер в единицу времени.

Из графика, изображенного на рис. 559, видно, как велика должна быть разница уровней жидкостей в манометре, чтобы расход газа составлял, например, 1500 *мл/мин*, 1750 *мл/мин* и т. п. Если эти данные наносить на шкалу манометра, то расходомер покажет расход газа непосредственно в миллилитрах в 1 *мин*.

Если расходомер присоединен непосредственно к прибору, то в результате резкого изменения расхода газа уровень жидкости может сильно колебаться. Жидкость может быть даже выброшена из манометрической трубки в прибор; во избежание этого расходомерам придают специальную форму (рис. 560).

Более точный способ дозирования газа — *взвешивание*. При этом количество отобранного из баллона газа определяют по уменьшению веса баллона. Баллон взвешивают до присоединения к прибору и после его отсоединения. Если необходимо контролировать убыль газа, не нарушая соединения баллона с прибором, то для подачи газа используют длинный медный капилляр, изогнутый в спираль (рис. 561).

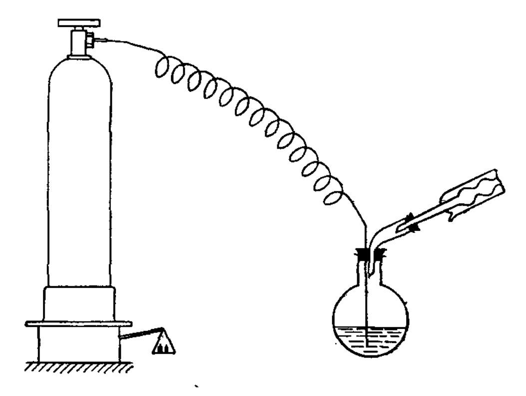


Рис. 561. Контроль убыли газа в баллоне взвешиванием.

Часто выгоднее взвешивать сосуд, в который подают газ, или весь прибор, в котором проводят реакцию. Так поступают, как правило, в тех случаях, когда в ходе реакции происходит поглощение газа.

Оба способа, однако, могут быть неточными, что обусловлено либо неполнотой поглощения газа, либо, наоборот, частичной растворимостью газообразных продуктов, образующихся при реакции.

3.4. Очистка газов

Очистку газов чаще всего осуществляют пропусканием газа через жидкость или через столбик твердого вещества, поглощающих примеси. Низкокипящие жидкости, кроме того, иногда очищают перегонкой.

Часто удается также выморозить загрязнение, пропуская газ через сосуд, охлаждаемый сухим льдом или жидким воздухом.

При очистке газа пропусканием его через жидкость важно, чтобы достигался максимальный контакт очищаемого газа с жидкостью. Этого можно добиться, пропуская газ в виде мелких пузырьков, которые заставляют проделывать длинный путь через столбик жидкости. При фильтровании газа через твердые вещества существенно, чтобы последние имели возможно большую поверхность.

Простейшим сосудом, в котором можно очищать газ, пропуская его через жидкость, является *промывалка*. Она снабжается трубкой для подачи газа, через которую газ подается на дно сосуда (рис. 562, *а*). Промывалкам часто придают специальную форму, чтобы не требовалось слишком большого количества жидкости и чтобы столбик жидкости, через который проходит газ, был возможно выше. Контакт газа с жидкостью можно увеличить, если заставить пузырьки газа проходить через столбик жидкости не прямо снизу вверх, а по спирали (см. рис. 562, *б*). Наиболее полный контакт газа с жидкостью достигается тогда, когда газ при введении его

в промывалку распыляется на мелкие пузырьки. С этой целью газ подается в жидкость через фильтр из пористого стекла (рис. 562, *в*). Некоторые типы промывалок изображены также на рис. 562, *г—ж*.

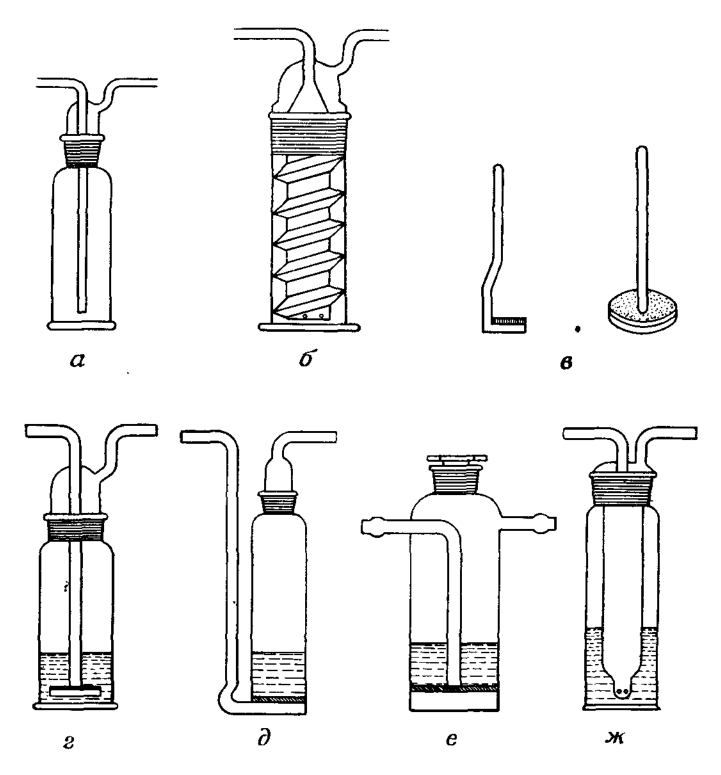


Рис. 562. Промывалки для газов и насадки для распыления газов с пластинками из пористого стекла.

Для очистки газов фильтрованием их через столбик твердого вещества пригодны длинные широкие трубки, закрытые с обоих концов пробками с трубками для ввода и вывода газа (рис. 563). Между пробками и содержимым трубки помещают комки ваты. Иногда вместо таких трубок применяют U-образные трубки и очистительные колонки (см. рис. 517 на стр. 578).

Некоторые газы очень просто и эффективно можно очищать вымораживанием. Газ пропускают через сосуды (стр. 578), погруженные в бани с сухим льдом (—80°), жидким воздухом (—190°) или жидким азотом (— 196°). Этот способ очистки употребляют также и для высушивания газа (см. гл. «Осушение», стр. 577).

3.5. Поглощение газов жидкостями

Очень часто газы абсорбируют жидкостями, чтобы получить растворы (водные или спиртовые растворы галогеноводородов, аммиака и т. п.) или осуществить реакцию между газом и жидкостью (хлорирование, присоединение галогеноводородов и т. п.). Для поглощения газов жидкостями в большинстве случаев можно использовать прибор, изображенный на рис. 564.

Газ из баллона подают в промывалку *1*, которая одновременно служит счетчиком пузырьков. Расход газа измеряют расходомером *2*. Перед поглотительной колбой с жидкостью помещают предохранительную склянку *3*, емкость которой достаточна для того, чтобы в ней поместилась вся жидкость, находящаяся в колбе *4*. Предохранительная склянка предотвращает всасывание реакционной жидкости в расходомер и промывалку в том случае, если в приборе возникает вакуум, что может случиться, если подача газа уменьшится прежде, чем жидкость будет насыщена газом. Для того чтобы

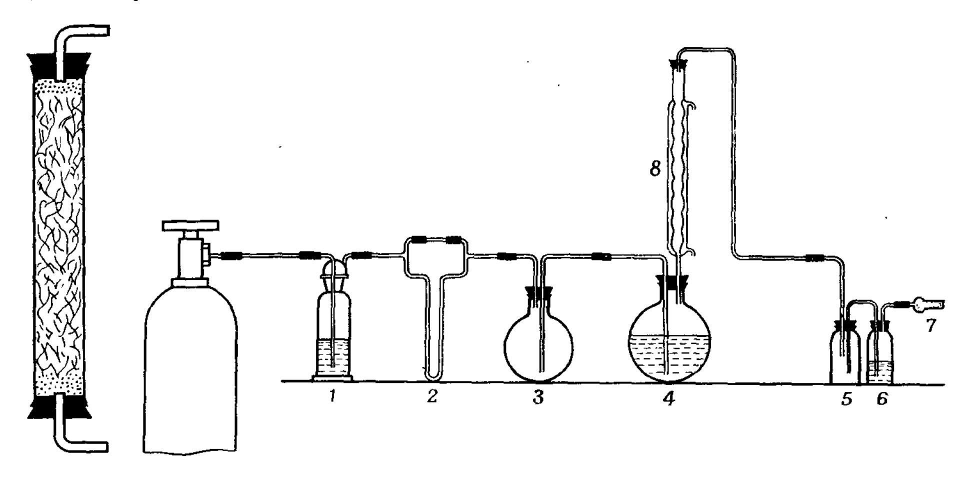


Рис. 563. Трубка для очистки газов.

Рис. 564. Прибор для поглощения газа жидкостью.

определить момент полного насыщения жидкости газом, к поглотительной колбе *4* присоединяют промывалку *6*. Если газ полностью поглощается жидкостью в колбе *4*, то он, естественно, не попадает в промывалку *6*. Газ может попасть в нее в значительной степени лишь в том случае, если скорость его слишком велика или же если жидкость уже насыщена газом. Промывалка *5* служит предохранительной склянкой (чтобы жидкость из промывалки *6* не попала в реакционную колбу *4*). Трубка *7*, наполненная хлористым кальцием или твердой щелочью, предохраняет прибор от проникновения углекислого газа и влаги из воздуха.

Если поглощение газа жидкостью проводят при повышенной температуре, то поглотительную колбу снабжают обратным холодильником *8*.

ЛИТЕРАТУРА

Обзорные работы

1. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd 1/2, G. Thieme, Stuttgart, 1959.
2. Wittenberg W., Chemische Laboratoriumstechnik, Springer, Wien, 1945.
3. Пинкава Я., Лабораторная техника непрерывных химических процессов, ИЛ, М., 1961.

Оригинальные работы

4. Claisen L., Eisleb O., Ann., **401**, 28 (1913).
5. Физер Л., Физер М., Органическая химия, ИЛ, М., 1951.
6. Смит Л., Гринвуд Ф., Хердлик О., Синт. орг. преп., сб. **4**, стр , 382, ИЛ, М., 1953.
7. Harries C., Ann., **343**, 343 (1905).
8. Lukeš R., частное сообщение.
9. Wichterle O., частное сообщение.

ГЛАВА **XXIV**

Работа в инертной атмосфере

И. ЭРНЕСТ

1. ВВЕДЕНИЕ

Многие органические вещества изменяются под действием воздуха, света или при повышенной температуре.

Часто нестабильные вещества изомеризуются с образованием энергетически более выгодных продуктов или полимеризуются с образованием более стабильных высокомолекулярных соединений. Такие реакции при нормальной температуре обычно проходят медленно, но значительно ускоряются под действием света и тепла.

Изменение вещества может быть обусловлено также реакцией его с кислородом, углекислым газом или влагой воздуха. Для предотвращения взаимодействия веществ с этими компонентами воздуха при проведении реакций, а также при выделении и хранении продуктов реакций приходится прибегать к специальным приемам.

2. ОПИСАНИЕ ТЕХНИКИ РАБОТЫ И ПРИМЕНЯЕМОЙ АППАРАТУРЫ

2.1. Работа без доступа влаги воздуха

Влага воздуха вызывает гидролиз ряда органических соединений (например, металлоорганических соединений, алкоголятов, галоидангидридов кислот и др.) Присутствие влаги воздуха надо также исключать при работе с гигроскопичными веществами. Обычно воздух заменяют каким-либо инертным газом (например, азотом, водородом, углекислым газом) или удаляют из воздуха влагу при помощи осушающих реагентов.

Осушение воздуха

Если в аппаратуру должен поступать сухой воздух, то его пропускают через поглотительное устройство, размеры и наполнение которого зависят от требуемой степени высушивания (см. раздел, посвященный осушению газов, стр. 577). Часто достаточно пропустить воздух через концентрированную серную кислоту или через трубку с хлористым кальцием или едким кали. Гидроокиси щелочных металлов одновременно поглощают из воздуха углекислый газ. Поэтому они особенно пригодны при работе с веществами

основного характера (металлоорганическими реактивами, алкоголятами, азотистыми основаниями). Наиболее эффективные осушающие реагенты приведены в табл. 56 (стр. 572).

Фильтрование

Различные способы фильтрования без доступа влаги воздуха были рассмотрены в разделе, посвященном фильтрованию в инертной среде (гл. VII). Отсасывание гигроскопичных веществ часто можно с успехом заменить фильтрованием таких веществ под избыточным давлением инертного газа (см. в гл. VII раздел, посвященный фильтрованию под давлением, стр. 171).

Перегонка, нагревание с обратным холодильником и другие операции

При перегонке при нормальном давлении дистиллят предохраняют от увлажнения или от разложения под влиянием водяных паров при помощи *хлоркальциевой трубки*, присоединяемой к аллонжу (рис. 565) или к боковому отводу приемника. При фракционировании на колонке необходимо

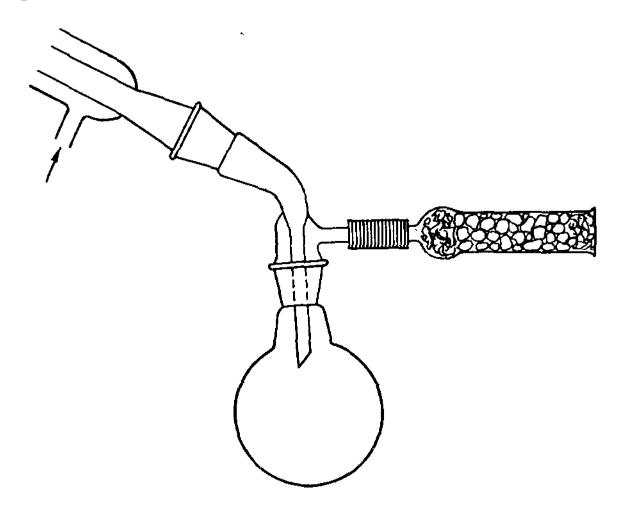


Рис. 565. Перегонка при нормальном давлении без доступа влаги воздуха.

снабжать хлоркальциевой трубкой вертикальный обратный холодильник головки колонки. Если перегонку проводят в вакууме, то воздух, подаваемый в прибор через капилляр, должен быть высушен просасыванием его через поглотительную трубку.

Точно так же поступают при реакциях, проводимых в жидкой фазе, например при нагревании с обратным холодильником, перемешивании реакционной смеси и т. п. Воздух можно также заменить инертным газом, пропускаемым над поверхностью реакционной смеси. Небольшое количество воздуха, имевшегося в приборе в начале опыта, не имеет значения, но очень важно, чтобы употребляемые реагенты и прибор были тщательно высушены. Так, например, успешное приготовление реактива Гриньяра или проведение конденсации Клайзена зависят исключительно от тщательного абсолютирования растворителей и реагентов и от степени высушивания реакционной колбы и холодильника. О методах высушивания реакционных

сосудов говорилось в гл. XXI (стр. 589); способы приготовления безводных растворителей рассмотрены в гл. XXII.

Если для проведения реакции необходимо механическое перемешивание, то применяют мешалки, снабженные ртутными затворами, или мешалки, вращающиеся в герметичных пришлифованных направляющих трубках (рис. 55 в гл. III, стр. 61). Особого упоминания заслуживают те случаи, когда в реакционную смесь в отсутствие воздуха надо

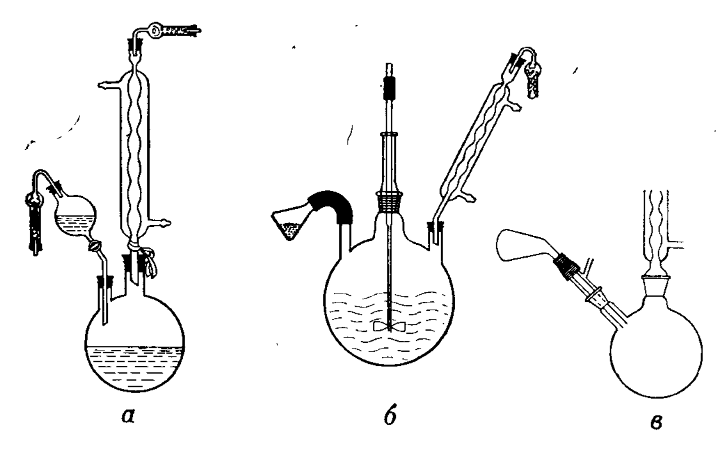


Рис. 566. Прибавление веществ к реакционной смеси без доступа воздуха.

а — прикапывание жидкости без доступа воздуха; *б*, *в* — прибавление твердого вещества к реакционной смеси.

вносить твердое или жидкое вещество. Жидкости прикапывают при помощи делительной воронки, снабженной хлоркальциевой трубкой (рис. 566, *а*). Для постепенного внесения твердого вещества в реакционную смесь можно использовать прибор, в котором колбочка с добавляемым веществом присоединяется к прибору резиновой трубкой (рис. 566, *б*). Для этой же цели служит и прибор, изображенный на рис. 566, *в*. Поворачивая колбочку на 180°, твердое вещество пересыпают в реакционную смесь. Оба устройства применимы только в тех случаях, когда реакционная смесь не кипит, так как в противном случае в колбе с твердым веществом конденсируются пары.

Иногда твердое вещество вводят в реакционную смесь в виде суспензии в инертном растворителе. Для этого приготовленную в отдельной колбе суспензию передавливают по мере надобности в реакционный сосуд при помощи инертного газа (рис. 567).

При длительном нагревании реакционной смеси с обратным холодильником удобнее всего пользоваться посудой на шлифах. При хорошей смазке шлифов капли воды, конденсирующейся на холодильнике, не попадут в реакционную колбу. Корковые пробки следует подбирать особенно тщательно. Рекомендуется наносить на выступающие части таких пробок слой быстросохнущего лака. Нижнюю часть обратного холодильника полезно обматывать узкой полоской материи или бинта, как показано на рис. 566, *а*. При этом вода, стекающая по поверхности холодильника, не будет собираться на пробке или на горле колбы.

При длительном нагревании с обратным холодильником рекомендуется вместо водяной бани использовать масляную и употреблять обратный холодильник с внутренним охлаждением (например, холодильник Дим-

рота), для того чтобы поверхность прибора оставалась сухой. Если водяную баню нагревают до температуры, близкой к температуре кипения,

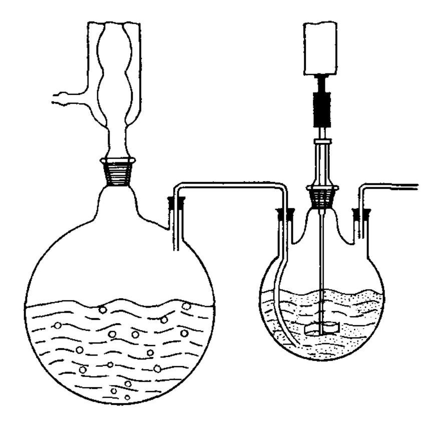


Рис. 567. Передавливание твердого вещества, суспендированного в инертной жидкости.

то рекомендуется добавить в нее кусочек парафина, который, расплавляясь, растекается тонким слоем по поверхности воды и уменьшает ее испарение.

Высушивание и хранение гигроскопичных веществ

Кристаллические вещества, которые не должны соприкасаться с влагой воздуха, высушивают в вакууме при нормальной или повышенной температуре. Сушку можно проводить в эксикаторе, присоединенном к водоструйному насосу, или в круглодонной колбе, которую подогревают на бане и одновременно эвакуируют.

Препараты хранят в запаянных сосудах или в склянках, пробки которых залиты парафином. В некоторых случаях препарат лучше запаять в стеклянную ампулу, наполненную инертным газом.

Для проведения таких операций, как растирание, пересыпание и взвешивание без доступа влаги воздуха, используют специальные боксы с выдвигающимися передними стенками и круглыми отверстиями по бокам, в которых закрепляют резиновые перчатки. В бокс помещают сосуд с осушающим реагентом, чаще всего с пятиокисью фосфора. Если бокс снабдить еще вводом для подачи инертного газа, то в нем можно проводить операции без доступа не только влаги, но и воздуха.

2.2. Работа без доступа углекислого газа воздуха

Вещества, чувствительные к углекислому газу, получают, выделяют и хранят так же, как и вещества, чувствительные к влаге. Работу с такими веществами проводят либо в *токе инертного газа*, пропускаемого над поверхностью реакционной смеси или через нее, либо в приборах, снабженных устройствами для поглощения углекислого газа воздуха. В последнем случае обычно используют *трубки, наполненные едким кали, натронной известью или натронной известью, нанесенной на асбест*. Все эти наполнители одновременно поглощают и влагу воздуха.

2.3. Работа без доступа воздуха

Вещества, окисляющиеся молекулярным кислородом, обрабатывают в отсутствие воздуха. В этих случаях обычно работают *в токе инертного газа*, который постоянно пропускают через прибор, или *под небольшим избыточным давлением инертного газа* в закрытом приборе. Реакции с окисляющимися веществами можно также проводить в запаянной эвакуированной ампуле. В правильно подобранной аппаратуре можно не только получить чувствительные к кислороду воздуха вещества, но и проводить с ними ряд операций. Приборы такого типа и работа с ними описаны в разделе «Фильтрование в инертной атмосфере». (стр. 172).

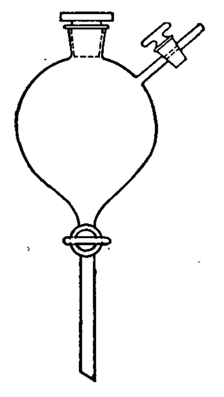


Рис. 568. Делительная воронка для встряхивания в инертной атмосфере.

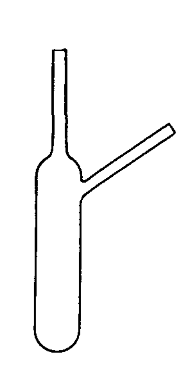


Рис. 569. Трубка Шленка.

Окисляющиеся на воздухе жидкости переносят из одного сосуда в другой передавливанием при помощи инертного газа. Их фильтрацию осуществляют под давлением инертного газа (см. разделы «Фильтрование под давлением», стр. 171, и «Фильтрование в инертной атмосфере», стр. 172).

В последнее время с чувствительными к кислороду веществами часто работают в полиэтиленовых мешках. Реакционные сосуды и реагенты помещают в мешок из полиэтиленовой пленки. В мешок подают инертный газ, которым вытесняют воздух. Слегка сжимая мешок, из него выдавливают почти весь газ, после чего верхнюю часть мешка быстро заправляют. В таком мешке проводят все необходимые операции, по окончании которых верхнюю часть мешка срезают и достают из него закрытые сосуды.

Для работы в атмосфере инертного газа большей частью не требуется специального оборудования. Обычно реакции проводят в приборах, снабженных трубками для ввода и вывода инертного газа. Такие приборы собирают чаще всего из двугорлых или трехгорлых колб со шлифами. К стеклянной посуде, специально приспособленной для работы в инертной атмосфере, относятся делительные воронки, снабженные боковым тубусом с краном (рис. 568), и трубки Шленка [2] (рис. 569). Последние с успехом можно использовать для хранения веществ в атмосфере инертного газа. Для этого перед наполнением трубки через боковой отросток пропускают инертный газ, а после ее заполнения оба отвода быстро запаивают.

При наполнении приборов инертным газом из баллонов на входе в прибор помещают предохранительные устройства, не допускающие повышения

давления газа в приборе выше нормы. Такие устройства совершенно необходимы при наполнении инертным газом эвакуированных сосудов. Два типа

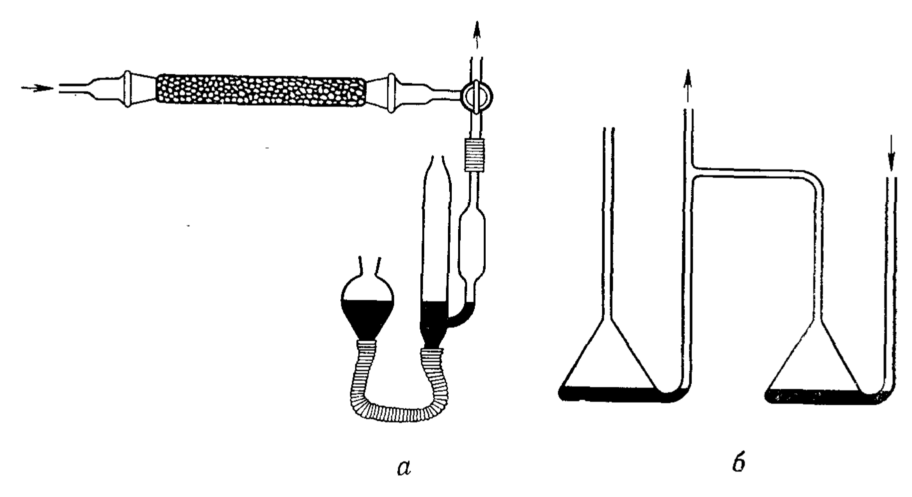


Рис. 570. Ртутные предохранительные затворы для работы в атмосфере инертного газа.

простых предохранительных устройств представлены на рис. 570. Предохранительный ртутный затвор, изображенный на рис. 570, *а*, позволяет, изменяя уровень ртути, регулировать избыточное давление инертного газа в приборе.

2.4. Работа с веществами, неустойчивыми на свету

При работе с такого рода веществами необходимо знать, к какому именно виду света чувствительно данное вещество. Многие вещества, вполне устойчивые к искусственному или рассеянному дневному свету, быстро разлагаются или полимеризуются на прямом солнечном свету. В этом случае достаточно проводить все необходимые операции при рассеянном свете.

Некоторые вещества не выносят даже рассеянного дневного или искусственного света. Все операции с ними надо проводить в приборах, обернутых черной бумагой или станиолем, или же в темном помещении. Хранить такие вещества следует только в сосудах из непрозрачного стекла.

Следует отметить, что устойчивость многих веществ к действию света часто переоценивается. Достаточно внимательно осмотреть некоторые образцы органических веществ, длительное время хранившиеся на свету, чтобы убедиться в том, что и многие так называемые «стабильные» вещества изменяются под действием света: бесцветные жидкости и кристаллы постепенно темнеют при хранении в сосудах из бесцветного стекла. Поэтому для длительного хранения органических веществ следует использовать склянки из непрозрачного стекла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Metzger A., Müller E., Arbeiten unter Ausschluss von Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit, в книге Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4 Aufl., Bd. 1/2, S. 321—384, Thieme Verlag, Stuttgart, 1959.
2. Schlenk W., Thal A., Ber., **46**, 2843 (1913).

ГЛАВА **XXV**

Работа с радиоизотопами

И. МОРАВЕК

1. ВВЕДЕНИЕ

Метод радиоактивных индикаторов позволяет количественно и с необычайно высокой чувствительностью контролировать превращения, миграцию и распределение меченных радиоизотопами веществ в исследуемой системе и решать задачи, которые ранее применявшимися методами решить не удавалось. Принцип этого метода состоит в «*метке*» изучаемого вещества радиоизотопом, т. е. в замене какого-либо атома в молекуле радиоизотопом того же элемента. Это «*меченое*» вещество по химическим свойствам не отличается от нерадиоактивного соединения, и его можно очень точно и с большой чувствительностью определять, измеряя ионизирующее излучение радиоизотопа. Одновременно с развитием метода радиоактивных индикаторов развилась новая отрасль радиохимии — синтез меченых соединений. К настоящему времени методом обычного органического синтеза, биосинтеза и обменных реакций получено около 2000 органических веществ, меченных радиоизотопами углерода, водорода, серы, фосфора и галогенов. Настоящая глава посвящена изложению основ работы с радиоизотопами и описанию используемых в настоящее время методов синтеза органических меченых соединений.

2. РАДИОАКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

2.1. Основные понятия и единицы

Исчерпывающие сведения по этому вопросу читатель может найти в специальной литературе (например, [10, 16, 23, 29, 37]), поэтому в данном разделе мы ограничимся лишь кратким перечислением основных понятий радиохимии и единиц, применяемых при радиохимических измерениях.

Радиоактивный распад, т. е. превращение атомов нестабильного изотопа в атомы другого элемента с выделением из ядер квантов энергии или частиц, описывается уравнением

$$N_t = N_0 e^{-\lambda t}, \tag{1}$$

где N_0 — число радиоактивных атомов в начальный момент; N_t — число радиоактивных атомов через время t; e — основание натуральных логарифмов; λ — постоянная распада, характерная для каждого радиоизотопа.

Скорость распада характеризуется *периодом полураспада* T, т. е. временем, за которое активность радиоизотопа уменьшится до половины

первоначальной величины. Из уравнения (1) следует

$$T=\frac{0,693}{\lambda}. \qquad (2)$$

При работе с органическими мечеными соединениями приходится иметь дело практически только с *бета-* и *гамма-излучением*. *Отрицательные бета-лучи* — это электроны, летящие со скоростями 100 000—300 000 *км/сек*. Энергия этих частиц имеет непрерывный спектр от максимальной величины, которая составляет обычно 0,01—10 *Мэв*, до очень малых величин. Средняя энергия бета-частиц составляет примерно одну треть их максимальной энергии. В отличие от альфа-частиц бета-частицы не имеют прямолинейной траектории, длина пробега бета-частиц в воздухе достигает максимально нескольких метров. Бета-излучение, так же как и альфа-лучи, ионизирует среду, через которую проходит; однако эффективность ионизации для бета-излучения существенно ниже. Отрицательный бета-распад был обнаружен как у природных, так и у искусственных радиоизотопов.

Гамма-лучи представляют собой проникающие *электромагнитные колебания* с длиной волны приблизительно от 0,005 до 0,4 Å и с энергией 0,05—5 *Мэв*. Они распространяются со скоростью света; их проникающая способность гораздо выше, чем у самого жесткого рентгеновского излучения; длина пробега в воздухе составляет несколько километров. Гамма-лучи в отличие от альфа- и бета-излучения ионизируют материю косвенно посредством электронов, которые при столкновении с фотонами гамма-излучения получают часть их энергии и отрываются от атомов. Эти электроны при столкновениях с атомами и вызывают ионизацию. Бета-распад часто сопровождается гамма-излучением. Методы определения и измерения интенсивности радиоактивного излучения основаны на его ионизирующем действии. На этом же явлении основаны и принятые единицы дозы разных видов излучения.

Единицей *дозы* гамма-излучения является 1 *рентген* (1 *р*). Это такое количество гамма-лучей, которое при поглощении 1 $см^3$ воздуха (0,001293 *г*) при 0° С и давленни 760 *мм рт. ст.* образует $2,08 \cdot 10^9$ ионных пар, суммарный заряд которых равен абсолютной электростатической единице. От рентгена были произведены единицы дозы и для корпускулярного излучения.

Физический эквивалент рентгена (*фэр*) — это доза какого-либо излучения, при которой 1 *г* ткани поглощает такое же количество энергии, как и 1 *г* воздуха при дозе 1 *рентген*. 1 *фэр* $= 1,61 \cdot 10^{12}$ ионных пар/*г* $= 5,3 \cdot 10^7$ *Мэв/г*. Эта единица не является точной, так как поглощение в разных тканях значительно отличается. Эта единица заменяется единицей, определяемой как поглощение 100 *эрг* любого вида излучения 1 *г* любого материала (*рад*); 1 *рад* = 1,19 *фэр* (для мягких тканей).

Биологический эквивалент рентгена (*бэр*) — это доза какого-либо вида излучения, которая оказывает на человека такое же действие, как и 1 *р* гамма-излучения. Для бета- и гамма-излучений 1 *бэр* = 1 *фэр*.

Интенсивность излучения — это количество энергии, проходящее в единицу времени через единицу поверхности, перпендикулярной пучку ионизирующего излучения (выражается в $вт/см^2$ или в $эрг \cdot сек/см^2$).

Единица *активности* радиоактивного вещества — *кюри*. Это *активность* такого количества радиоактивного вещества, в котором за 1 *сек* происходит $3,7 \cdot 10^{10}$ распадов. Эта величина очень велика, на практике чаще используют одну тысячную или одну миллионную долю кюри (*мкюри* и *мккюри*).

Менее распространенной, но практически более удобной единицей активности является *резерфорд* (*рд*). Это *активность* такого количества радиоактивного вещества, в котором происходит миллион распадов в 1 *сек*.

Для измерения *активности* источников используют также другую единицу — *миллиграмм-эквивалент* радия. Это *активность* такого количества источника гамма-лучей, излучение которого образует в измерительном приборе такую же ионизацию, как 1 *мг* радия в платиновой оболочке толщиной 0,5 *мм*.

Для меченых соединений обычно приводится *удельная активность*, т. е. активность объемной, весовой или молярной единицы (например, *мкюри/мл*, *мкюри/г* или *мкюри/ммоль*).

2.2. Измерение активностей меченых соединений

Исходя из характера взаимодействия излучения с материей и способа измерения, методы обнаружения излучения радиоизотопов можно разделить на следующие: *ионизационные*, основанные на ионизирующем действии излучения; *сцинтилляционные*, основанные на люминесценции некоторых облученных веществ; *радиографические*, основанные на химическом действии излучения на фотографический материал.

Для гамма-источников, т. е. в случае органических соединений, меченных Br^{82} и I^{131}, можно использовать обычную технику измерения счетчиками Гейгера — Мюллера и сцинтилляционными счетчиками, которые детально описаны в литературе [1, 2, 7, 8, 11, 13, 16—20]. Для бета-источников (H^3, C^{14}, S^{35}, F^{18}, P^{32}) технику измерения необходимо выбирать, исходя из *максимальной энергии* бета-частиц, которая у трития и радиоактивных углерода и серы имеет предельно низкие величины, а также исходя из *наименьшего определяемого количества* радиоизотопа.

Относительные измерения активности всех радиоизотопов, используемых для приготовления меченых соединений, за исключением трития, можно проводить счетчиком Гейгера — Мюллера. Несколько сложнее и пока намного дороже оборудование для использования сцинтилляционных счетчиков. Для абсолютных измерений активности мягких бета-излучателей

Таблица 63

Счетчики, применяемые для измерения активностей меченых соединений

Изотоп	Применяемые счетчики
H^3	Жидкие сцинтилляторы, газовый счетчик, счетчик Гейгера — Мюллера и проточный пропорциональный счетчик, ионизационная камера
C^{14}	Счетчик Гейгера — Мюллера, проточный пропорциональный счетчик, жидкие сцинтилляторы, ионизационная камера
S^{35}	Счетчик Гейгера — Мюллера, проточный пропорциональный счетчик, жидкие сцинтилляторы, ионизационная камера
$P^{32}(F^{18})$	Счетчик Гейгера — Мюллера, проточный пропорциональный счетчик, сцинтилляционный счетчик
Br^{82}	Счетчик Гейгера — Мюллера, проточный пропорциональный счетчик, сцинтилляционный счетчик типа «колодец»
I^{131}	Счетчик Гейгера — Мюллера, проточный пропорциональный счетчик, сцинтилляционный счетчик типа «колодец»

Таблица 64

Характеристики счетчиков, используемых для определения активности меченых соединений

Счетчик	*Необходимое оборудование*	Характеристика и минимальный предел измерения активности
Счетчик Гейгера — Мюллера	Источник высокого напряжения, интегратор	Чувствительный к бета-частицам, эффективность для гамма-излучения 1—2%. Минимальный предел измерения активности для P^{32} около 10^{-4} *мккюри*
Проточный пропорциональный счетчик	Источник высокого напряжения, неблокируемый усилитель; дискриминатор, интегратор, 100%-ный метан, смесь 90% аргона и 10% метана	Очень чувствителен к бета-частицам, эффективность практически 100%. Прост в обращении, легко дезактивируется. Минимальный предел измерения активности P^{32} для паров 10^{-4} *мккюри*, для тонких слоев 10^{-3} *мккюри*, для C^{14} в виде жидкости 10^{-3} *мккюри*
Сцинтилляционный счетчик типа «колодец»	Хорошо стабилизированный источник высокого напряжения, неблокируемый линейный усилитель, дискриминатор, интегратор	Чувствителен к гамма-излучению, световой эффект обусловлен также тормозным излучением. Минимальный предел измерения активности I^{131} (в ампуле на 5 *мл*) $3 \cdot 10^{-4}$ *мккюри*, P^{32} (в ампуле на 5 *мл*) $2 \cdot 10^{-2}$ *мккюри*
Жидкий сцинтилляционный счетчик	Хорошо стабилизированный источник высокого напряжения, неблокируемый линейный усилитель, дискриминатор, интегратор	Пригоден для бета-излучателей с низкой энергией излучения, например H^3, C^{14}. Самопоглощение устранено; возможность различения смеси изотопов. Минимальный предел измерения активности H_2^3O (в ампуле на 5 *мл*) 10^{-2} *мккюри*, C^{14} (в ампуле на 5 *мл*) $4 \cdot 10^{-3}$ *мккюри*
Пропорциональный счетчик или счетчик Гейгера — Мюллера (внутренний)	Источник высокого напряжения, интегратор, оборудование для сожжения	Обычно используемый метод для определения H^3 и C^{14}, если вещество можно перевести в газообразное состояние. Небольшой стеночный эффект. Минимальный предел измерения $C^{14}O_2$ 10^{-3} *мккюри*
Ионизационная камера (внутренний счетчик)	Источник высокого напряжения, динамический электрометр, устройство для заполнения камеры	Пригодна для измерения бета-излучателей. Минимальный предел измерения активности $C^{14}O_2$ 10^{-3} *мккюри*

применяют внутренние газовые счетчики. Этот метод весьма трудоемок, и его используют преимущественно в специализированных или в крупных радиоизотопных лабораториях.

Так как в литературе имеются подробные описания методов измерения активности мягких бета-излучателей [25, 50], применяемых для синтеза меченых органических соединений, здесь приводятся только обзор и краткие характеристики счетчиков, применяемых для отдельных радиоизотопов (табл. 63, 64).

2.3. Опасность работы с изотопами

Специфическая особенность радиоизотопов — способность излучать кванты энергии или выбрасывать из ядра частицы — является как *основой их применения* в разных областях, так и *источником опасности* для человеческого организма.

Несоблюдение техники безопасности при работе с радиоактивным материалом может привести к облучению работающего, причем его органы чувств на это практически не реагируют и последствия облучения могут проявиться значительно позже.

Поэтому необходимым условием успешной работы с радиоизотопами является *правильное отношение* работающего к степени опасности работы с ними, основанное на конкретном знании необходимых данных об используемом радиоактивном материале. Преувеличенная боязнь опасности работы с радиоизотопами (*радиофобия*), проявляющаяся, например, в опрометчивости при работе в лаборатории, может вызвать такие же большие неприятности, как и легкомысленное невыполнение необходимых мер безопасности.

Ниже приведены некоторые общие сведения о характере опасности работы с радиоизотопами и конкретные данные об опасности различных радиоизотопов, применяемых при синтезе меченых органических соединений.

Частые облучения, значительно превышающие максимально допустимую дозу, приводят к острому или хроническому заболеванию, которое обычно выражается в функциональных нарушениях *нервной системы* и главным образом *высшей нервной деятельности*.

Пораженный облучением страдает раздражительностью, сонливостью или бессонницей, парестезией, головными болями, ослаблением памяти, общей слабостью, болью в конечностях, иногда худеет, часто потеет, имеет низкое кровяное давление.

Индивидуальная чувствительность к ионизирующему излучению неодинакова и зависит от пола, возраста, перенесенных инфекционных заболеваний или травм и от состояния нервной системы. Вопросы действия ионизирующего излучения на организм подробно освещены в монографиях [6, 9, 21, 29, 63].

Радиоизотопы опасны для работающего как *при внешнем облучении*, так и при попадании внутрь тела (*при внутреннем облучении*). *Предельно допустимая недельная доза* для человека по государственным нормам ЧССР (ČSN 341730) составляет 0,3 *бэр*. Эта доза по возможности должна быть равномерно распределена по дням. Доза в *гонадах, кроветворных органах и глазных хрусталиках* для людей, работающих с излучением, не должна превышать 3 *бэр* в течение 13 недель непрерывной работы и не более 5 *бэр* за год; это означает, что средняя недельная доза не должна превышать 0,1 *бэр*. *Смертельная* одноразовая доза для человека составляет примерно 600 *р*.

Поскольку для синтеза меченых органических соединений в большинстве случаев используются мягкие бета-излучатели (H^3, C^{14}, S^{35}) с максимальной энергией менее 0,2 *Мэв* и с максимальным пробегом бета-частиц в воздухе меньше 30 *см*, главная опасность при этой работе заключается в проникновении радиоизотопа в организм.

Относительная радиотоксичность различных изотопов зависит от следующих факторов:

а) от возможности селективной локализации в критическом органе *;

б) от скорости вывода радиоизотопа из организма;

в) от периода полураспада данного изотопа;

г) от характера и энергии излучения;

д) от количества поглощенного радиоизотопа.

Исходя из этих критериев, радиоизотопы разделяют на три или четыре группы по их возрастающей *радиотоксичности*. Согласно чехословацким государственным нормам (ČSN 341730) все изотопы для синтеза меченых органических соединений относятся к группе V; эти изотопы считаются *среднеопасными*. В некоторых работах радиоизотопы подразделяют на четыре группы, помещая C^{14} и H^3 вместе с F^{18} и четырьмя другими радиоизотопами в группу изотопов с минимальной опасностью.

Радиоактивные вещества при несоблюдении правил техники безопасности могут попасть в организм работающего *при вдыхании* газов, паров или аэрозолей, *при проглатывании* жидкостей или твердых веществ или *через кожу*, а при несчастных случаях *при попадании в открытые раны*. Чаще всего заражение происходит *при вдыхании загрязненного радиоизотопами воздуха* [21]. Около 75% вдыхаемых радиоактивных веществ задерживается в дыхательной системе. Растворимые вещества, попавшие в организм через рот, поглощаются очень быстро на 100%, в то время как нерастворимые или коллоидные вещества выделяются в первые же 3—4 дня на 99,5% или еще полнее. Через *неповрежденную кожу* или *слизистые оболочки* радиоактивные вещества проникают слабо, за исключением окиси трития, которая поглощается здоровой кожей относительно быстро. Поглощение растворимого вещества очень быстро происходит при загрязнении раны, причем через 15 *мин в ране* остается только 10—20% первоначальной активности. Нерастворимые вещества на 90% остаются в ране, затрудняя заживление. Вскоре после попадания внутрь радиоизотопы появляются в крови, которая разносит их по всему телу.

Скорость выделения радиоактивного вещества из организма выражается *биологическим периодом полураспада*, т. е. временем, за которое организм путем обмена веществ выделит половину проникшего в тело вещества. *Эффективный период полураспада*, кроме упомянутого уменьшения содержания радиоизотопа в теле, учитывает также и влияние распада этого изотопа, т. е. это период, за который активность в теле уменьшится в 2 раза.

Связь между биологическим, эффективным и физическим периодами полураспада следует из уравнения

$$\lambda_{эф} = \lambda_{физ} + \lambda_{биол}, \tag{3}$$

где $\lambda_{эф}$, $\lambda_{физ}$ и $\lambda_{биол}$ — постоянные распада для эффективиого, физического и биологического экспоненциального падения активности. После подстановки в уравнение, справедливое в общем случае,

$$\lambda = \frac{0,693}{T} \tag{4}$$

* Орган, в котором радиоизотоп преимущественно накапливается, называют критнческим органом.

и простых преобразований получают уравнение

$$T_{эф}=\frac{T_{биол}T_{физ}}{T_{физ}+T_{биол}}. \qquad (5)$$

Если $T_{физ}$ значительно больше, чем $T_{биол}$, и величина $1/T_{физ}$ близка нулю, $T_{биол}$ практически равно $T_{эф}$. В литературе приведены также другие данные, дающие более точное представление об опасности, которая возникает при работе с отдельными изотопами, и о зависимости величины этой опасности от растворимости в воде и способа проникновения радиоизотопа в организм.

В табл. 65 приведены некоторые данные этого рода, опубликованные Морганом и др. [58] на основе теоретических вычислений и опытов над животными.

Предельно допустимыми концентрациями радиоактивных веществ (ПДК), т. е. 0,3 *бэр* за неделю, облучают критический орган. ПДК радиоактивных веществ, попавших в желудочно-кишечный тракт, не ниже величин для ран, поскольку попадание радиоактивных веществ через рот — наиболее опасный из всех способов проникновения в тело. В столбце 3 табл. 65 приведены данные о количествах радиоактивного вещества, попадающего через кровь в критический орган (f) при инъекции растворимого вещества (т. е. в наихудшем случае). В столбце 8 приведены количества растворимого радиоактивного вещества, отложившиеся в критическом органе (вид органа указан в столбце 2). Величина H выражает относительную опасность, которая возникает при несчастном случае при работе со 100 *мкюри* данного радиоизотопа. Относительная опасность определяется по уравнению

$$H=\frac{10}{(\text{ПДК})\ мг/100\ мкюри}, \qquad (6)$$

т. е. прямо пропорционально вероятности вдыхания определенного количества радиоактивного материала и обратно пропорционально величине ПДК. При вычислениях предполагалось, что за 8 *час* можно вдохнуть максимально 10 *мг* пыли и в рану может попасть 1 *мг* вещества. В столбце 15 приведены рассчитанные величины ПДК для 100 *мкюри* радиоизотопа. В столбцах 16—18 приведены физический, биологический и эффективный периоды полураспада.

Из табл. 65 видно, что наибольшую опасность представляет *проникновение нерастворимого вещества внутрь организма через рану*. Почти на семь порядков ниже опасность при проникновении растворимых веществ в рану или при вдыхании нерастворимых или растворимых веществ.

Из отдельных изотопов, используемых в синтезе меченых органических веществ, наибольшую относительную опасность при ранении и вдыхании имеют I^{131} среди растворимых веществ и P^{32} среди нерастворимых веществ, причем на втором месте во всех случаях находится также один из этих двух радиоизотопов. На третьем месте во всех случаях S^{35}. *Радиоуглерод* обычно опаснее, чем тритий, за исключением случая проникновения в рану. *Хлор* наименее опасен в любых случаях, а *фтор* примерно также опасен, как C^{14} при ранении и как H^3 при вдыхании. Все эти изотопы относятся к числу мало- или среднеопасных.

Хотя установленные нормы являются относительно точными, во всех случаях рекомендуется предпринять все усилия, чтобы облучение было сведено до минимально возможной величины, поскольку действие излучения *необратимо и кумулятивно*.

В заключение следует отметить, что, исходя из имеющегося в настоящее время опыта, при правильном выборе оборудования и рабочей методики, тщательном выполнении норм и правил техники безопасности, а

Таблица 65

Некоторые данные об опасности работы с радиоизотопами, применяемыми для синтеза меченых органических соединений

Изотоп	Максимально допустимое количество (ПДК) радиоактивных веществ, проникающих за один раз в организм в мккюри, и относительная опасность Н														$T_{физ}$, сутки	$T_{биол}$, сутки	$T_{эф}$, сутки
	ранение, загрязнение раны, инъекция						вдыхание										
	критический орган	*f*	ПДК, *растворимые соединения*	ПДК, нерастворимые соединения	$H_{раст.}$	$H_{нераст.}$	*f*	ПДК	ПДК	ПДК	$H_{нераст.}$ гонады	$H_{нераст.}$ *легкие*	$H_{раст.}$	*мг/100 мкюри*			
1	2	3	4	5	6	7	8	9 [а]	10 [б]	11 [в]	12	13	14	15	16	17	18
H^3	Все тело	1,0	$1{,}1\cdot10^4$	$1{,}4\cdot10^{-4}$	$9{,}1\cdot10^{-5}$	$7{,}1\cdot10^3$	0,75	$1{,}2\cdot10^4$	$1{,}1\cdot10^3$	$1{,}5\cdot10^4$	$8{,}3\cdot10^{-5}$	$9{,}0\cdot10^{-4}$	$6{,}6\cdot10^{-5}$	10^{-2}	12,6 года	19	19
C^{14}	Жир	0,5	$3{,}4\cdot10^2$	$1{,}6\cdot10^{-5}$	$1{,}3\cdot10^{-4}$	$2{,}9\cdot10^3$	0,36	$1{,}4\cdot10^3$	$1{,}3\cdot10^2$	$4{,}7\cdot10^2$	$3{,}2\cdot10^{-4}$	$3{,}6\cdot10^{-3}$	$9{,}6\cdot10^{-4}$	22	5760 лет	35	35
F^{18}	Кости	0,1	$3{,}0\cdot10^3$	$2{,}2\cdot10^{-4}$	$3{,}3\cdot10^{-4}$	$4{,}5\cdot10^3$	$7{,}5\cdot10^{-2}$	10^{16}	$5{,}3\cdot10^3$	$1{,}3\cdot10^4$	$5{,}8\cdot10^{-4}$	$1{,}9\cdot10^{-4}$	$7{,}8\cdot10^{-5}$	$1{,}1\cdot10^{-6}$	112 мин	140	0,078
P^{32}	Кости	0,3	34,0	$1{,}5\cdot10^{-6}$	$2{,}9\cdot10^{-2}$	$6{,}7\cdot10^5$	0,2	19	12	53	$5{,}3\cdot10^{-2}$	$8{,}4\cdot10^{-2}$	$1{,}9\cdot10^{-2}$	$3{,}5\cdot10^{-4}$	14,3	1200	14
S^{35}	Кожа	0,14	$2{,}5\cdot10^2$	$1{,}6\cdot10^{-5}$	$4{,}0\cdot10^{-3}$	$6{,}3\cdot10^4$	$7{,}4\cdot10^{-2}$	$1{,}6\cdot10^2$	$1{,}3\cdot10^2$	$4{,}7\cdot10^2$	$6{,}3\cdot10^{-3}$	$7{,}8\cdot10^{-3}$	$2{,}1\cdot10^{-3}$	$2{,}3\cdot10^{-3}$	88	22	18
Cl^{36}	Все тело	1,0	$2{,}6\cdot10^2$	$3{,}3\cdot10^{-6}$	$9{,}4\cdot10^{-7}$	7,1	0,73	$2{,}9\cdot10^2$	26	$3{,}7\cdot10^2$	$8{,}4\cdot10^{-6}$	$9{,}3\cdot10^{-5}$	$6{,}6\cdot10^{-6}$	$4{,}1\cdot10^{-3}$	$4{,}4\cdot10^5$	29	29
I^{131}	Щитовидная железа	0,2	0,52	$6{,}3\cdot10^{-6}$	1,9	$1{,}6\cdot10^5$	0,15	$3{,}5\cdot10^2$	22	0,7	$3{,}4\cdot10^{-3}$	$4{,}5\cdot10^{-2}$	1,4	$8{,}0\cdot10^{-4}$	8,0	180	7,7

[а] ПДК для кроветворных органов, гонад, пищеварительного тракта.

[б] ПДК (нерастворимое соединение) для кроветворных органов, легких.

[в] ПДК (растворимое соединение) для кроветворных органов (см. 2).

также и при тщательном медицинском контроле длительная работа с радиоизотопами, вероятно, сопряжена не с бо́льшим риском, чем работа в других отраслях науки и промышленности *.

3. ПРАВИЛА РАБОТЫ С РАДИОИЗОТОПАМИ И ОСНОВНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ

По степени возможной радиационной опасности работы с открытыми радиоактивными веществами в зависимости от их активности на рабочем месте и относительной радиотоксичности (см. примечание на стр. 648) делятся на три класса:

Активность (*мкюри*) на рабочем месте

Группа радиотоксичности	I класс	II класс	III класс
А	>10	0,01—10	0,0001—0,01
Б	>100	0,1—100	0,001—0,1
В	>1000	1—1000	0,01—1
Г	>10000	10—10000	0,1—10

Однако при оценке использованной активности в зависимости от сложности выполняемых операций необходимо ввести следующие *коэффициенты*:

операции с сухими пылеобразующими и порошкообразными радиоактивными веществами — 0,01;

сложные операции с жидкими радиоактивными веществами — 0,1.

При проведении простых операций с жидкими радиоактивными веществами применяют коэффициент 10, а при хранении радиоактивных веществ — 100.

Работы с «индикаторными» количествами, когда используемая активность радиоактивного вещества меньше указанной для III класса, разрешается проводить в обычной лаборатории, снабженной вентиляцией.

Лаборатория должна быть спроектирована и оборудована так, чтобы персонал был защищен от внешнего облучения и особенно от попадания изотопов внутрь организма [3]. Не менее важно, чтобы сотрудники знали и точно соблюдали основные правила техники безопасности при работе с изотопами.

3.1. Защита от внешнего облучения

Внешнее облучение можно снизить до минимума следующими средствами:

1) установкой соответствующих защитных стен;

* При расчете предельно допустимых доз (ПДД) внешнего и внутреннего облучения приняты следующие три группы критических органов:

I группа — все тело, гонады, хрусталик и кроветворные органы.

II группа — мышцы, жировая ткань, печень, почки, поджелудочная и предстательная железы, желудочно-кишечный тракт и легкие.

III группа — кожа, щитовидная железа, а также кости.—*Прим. ред.*

2) соблюдением необходимого расстояния между активным материалом и оператором;

3) *уменьшением времени облучения* оператора до минимума;

4) использованием *минимального количества* радиоактивного вещества.

Для экранирования бета-излучателей используют прозрачные щиты из *органического стекла* или из элементов с малым атомным номером, которые хорошо обрабатываются. В этих материалах не возникает тормозного излучения, которое в случае применения *тяжелых металлов* могло бы достигнуть значительных величин.

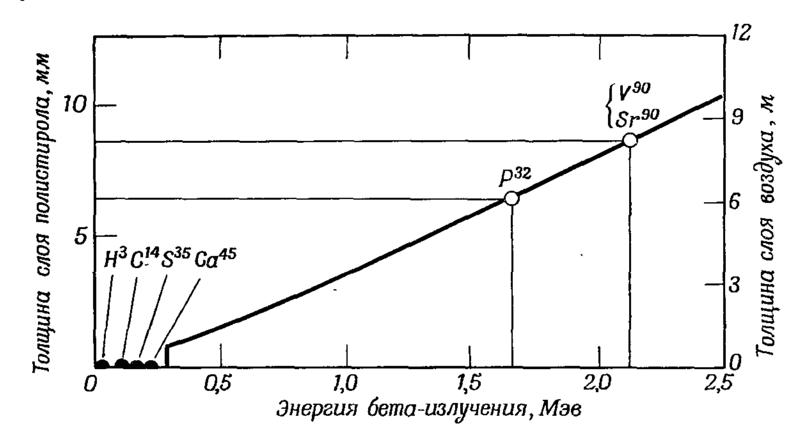


Рис. 571. Зависимость толщины защитной стенки из полистирола и защитной толщины слоя воздуха от энергии бета-излучения [27].

На рис. 571 представлена зависимость толщины полностью экранирующей защитной стенки из полистирола от величины энергии излучения. Из графика видно, что в случае чистых бета-излучателей, используемых для синтеза меченых органических соединений, установка защитных стен и применение дальнейших способов защиты от внешнего излучения требуется только для Cl^{36} и P^{32}, однако их излучение можно поглотить органическим стеклом толщиной 7 *мм*; H^3, C^{14} и S^{35} полностью экранируются стеклом используемых сосудов. Вследствие сильного поглощения в самом препарате и небольшой длины пробега частиц в воздухе (<30 *см*) при работе в резиновых перчатках нет необходимости экранировать излучение даже открытых препаратов.

Наоборот, упомянутые средства защиты от внешнего облучения должны быть в полной мере применены в случае изотопов Br^{82} и I^{131}, которые представляют собой гамма-излучатели с относительно высокой энергией. Поглощение гамма-излучения зависит от энергии этого излучения и от вида и толщины экранирующего материала. Во всех случаях интенсивность I гамма-излучения, прошедшего через поглотитель толщиной d (*см*) с коэффициентом поглощения μ, равна

$$I = I_0 e^{-\mu d}, \qquad (7)$$

где I_0 — начальная интенсивность излучения. Толщина слоя вещества, уменьшающая интенсивность излучения в 2 раза, называется *слоем половинного поглощения* D и определяется выражением

$$D = \frac{0,693}{\mu}. \qquad (8)$$

Интенсивность излучения I через n слоев поглотителя при толщине каждого слоя D равна

$$I = \frac{I_0}{2^n}. \qquad (9)$$

Величина *коэффициентов поглощения* и величина *слоев половинного поглощения* для различных энергий излучения и различных поглотителей, а также примеры расчетов экранировки и соответствующие номограммы

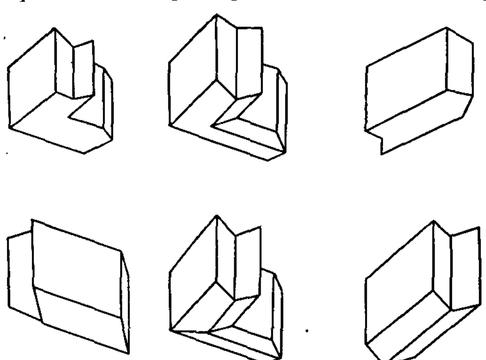


Рис. 572. Форма свинцовых кирпичей для кладки защитных стен.

приведены в чехословацких государственных стандартах CSN 341730 и в «Пособии по защите от облучения» [10]. Для *экранирования* в процессе органических синтезов с Br^{82} и I^{131} с активностью до 10 *мкюри* вполне достаточна стена, составленная из стандартных свинцовых кирпичей толщиной 5 *см* (рис. 572). Излучение необходимо экранировать во всех направлениях, где только могут оказаться сотрудники*.

Одной из очень эффективных мер предупреждения облучения сотрудников является устройство для *дистанционной манипуляции* с радиоактивным материалом, так как интенсивность излучения падает пропорционально квадрату расстояния от источника

$$I = I_0 \left(\frac{d}{x}\right)^2. \qquad (10)$$

Например, на расстоянии 1 *м* можно работать 6 *час* без экрана с 10 *мг-экв* радия гамма-излучателя. Так как 1 *мкюри* Br^{82} равен 1,84 *мг-экв* радия, то можно обрабатывать при помощи дистанционного манипулятора длиной 1 *м* в течение 6 *час* около 5,4 *мкюри* этого радиоизотопа, не получая дозы, превышающей норму. Учитывая более низкую энергию гамма-излучения (1 *мкюри* = 0,27 *мг-экв* радия), таким способом можно работать с 37 *мкюри* I^{131}.

Обычно при синтезе меченых соединений достаточно использовать *дистанционную пипетку* (рис. 574), в которую раствор засасывается шприцем, соединенным резиновой трубкой с пипеткой, укрепленной на конце подвижного коромысла, и набор щипцов и захватов для операций с ампулами и химической посудой (рис. 575). Это простое оборудование обычно

---

* Для транспортировки гамма-излучателей служит переносный свинцовый контейнер, например типа ОК 25 (рис. 573).

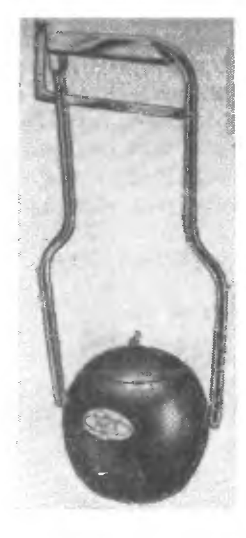


Рис. 573. Переносный свинцовый контейнер ОК 25 (толщина стенки 2,5 *см*, вес 18 *кг*).

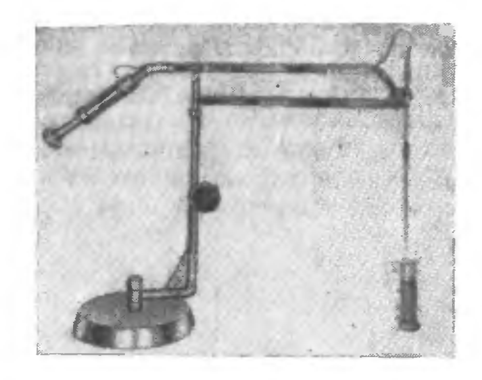


Рис. 574. Дистанционная пипетка для переноса радиоактивных растворов.

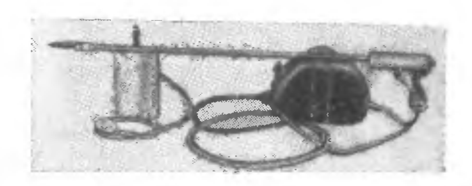


Рис. 576. Устройство для дистанционного вскрытия ампул с радиоактивными растворами [34].

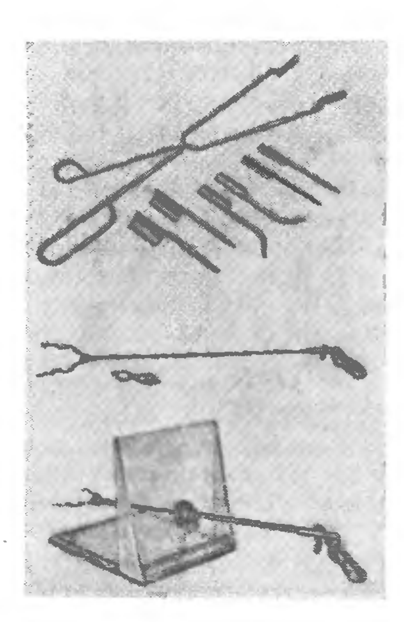


Рис. 575. Простой дистанционный инструмент.

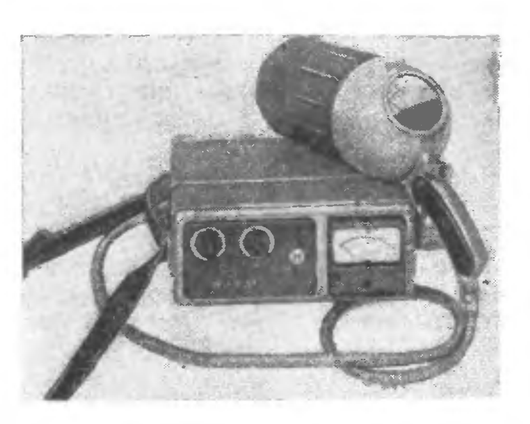


Рис. 577. Измеритель интенсивности и дозы рассеянного излучения и детектор бета-излучении. Область измерений 1—250 *мр/час*.

используют в сочетании с *защитным экраном*. *Для открывания ампул* целесообразно использовать простой стержневой манипулятор, на конце которого помещена раскаленная проволока и выход тонкой трубочки, через которую при помощи шприца, укрепленного на рукоятке манипулятора, на нагретое стекло выбрасывается тонкая струя воды (рис. 576). Работу



Рис. 578. Ионизационная камера для определения дневной дозы рассеянного гамма-излучения и бета-излучения высоких энергий. Вес 10 *г*, диаметр 18 *мм*, длина 43 *мм*.

с экранировкой контролируют посредством *поворачивающегося зеркала*, закрепленного на штативе или на стене за рабочей поверхностью. Овладение этим способом работы требует надежных навыков, полученных в ходе слепых опытов. Начинающие часто совершают грубую ошибку: выведенные из терпения длительностью и несовершенством манипуляций, контролируемых при помощи зеркала, они смотрят прямо из-за защитной стены,

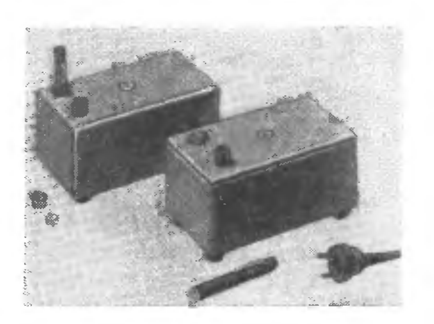


Рис. 579. Показывающий дозиметр типа «карандаш» с заряжающим устройством. Область измерений 0,1—0,2 *р*.

подвергая облучению глаза. Сложные работы с большими активностями надо проводить *в горячих камерах* при помощи встроенных дистанционных манипуляторов, за действием которых наблюдают через иллюминаторы из свинцового стекла [3].

Для измерения дозы и контроля защиты используются различные типы *интенсиметров*, которые представляют собой ионизационные камеры с присоединенным усилителем постоянного тока, калиброванные в *р/час* или *мр/час* (рис. 577). Интенсиметры на основе трубки Гейгера — Мюллера или сцинтилляционных счетчиков калибруются в *имп/мин* [44]. Для определения дневной персональной дозы предназначены *карманные иони-*

зационные камеры (рис. 578), которые представляют собой хорошо изолированные конденсаторы, заряженные до определенного напряжения, которое уменьшается под действием проходящего ионизирующего излучения. Эти устройства позволяют измерять дозы до 0,001 *р*. Для измерения больших доз предназначен показывающий *дозиметр карандашного типа* на принципе электрометра (рис. 579). Для определения недельной или 14-дневной интегральной дозы применяют *рентгеновские пленки*. Сравнивая ее почернение со стандартом, можно определить дозы 0,02—100 *р* с точностью до 25%. Наряду с кусками рентгеновской пленки используют также кассеты в форме колец, браслетов, булавок и т. д.

3.2. Защита от попадания радиоизотопов в организм

Существенная опасность при работе с радиоизотопами заключается в возможности их попадания внутрь организма. Поэтому необходимо соответствующим способом оборудовать лабораторию, выбрать для работы

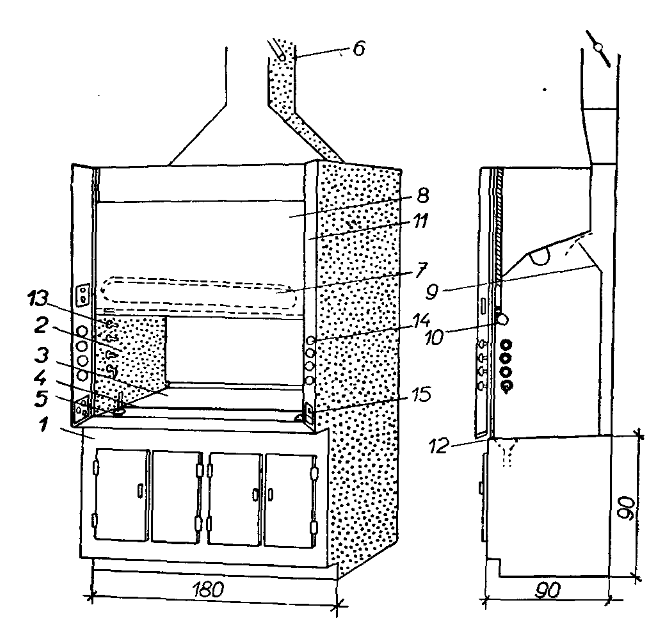


Рис. 580. Простой радиохимический вытяжной шкаф, пригодный для синтеза соединений, меченных бета- и гамма-излучателями [27].

подходящие устройства и методики, строго выполнять правила работы с радиоизотопами, регулярно контролировать и устранять возможное загрязнение атмосферы и оборудования лаборатории, рабочих поверхностей и одежды сотрудников.

Операции, в которых имеется опасность выделения радиоактивного материала в атмосферу, например *работа с летучими соединениями, газами, порошкообразными веществами, выпаривание растворов* и т. д., необходимо проводить в соответствующим образом оборудованных *вытяжных шкафах, пыленепроницаемых камерах или закрытых системах*. Радиохимический

вытяжной шкаф, образец которого показан на рис. 580, должен быть сконструирован с учетом следующих принципов [27]:

1. вытяжной шкаф (*1*) должен быть устойчивым к действию температуры и химических реактивов;

2. внутренняя поверхность (*2*) вытяжного шкафа должна быть покрыта слоем лака, который можно мыть и в случае необходимости снять и заменить новым покрытием;

3. рабочая поверхность должна быть защищена от радиоактивного заражения подносом (*3*) из пластмассы или слоем фильтровальной бумаги;

4. чтобы предотвратить выход радиоактивных веществ из вытяжного шкафа, рекомендуется работать за чертой (*4*), проведенной в 20 *см* от передней стенки тяги;

5. иебольшие раковины в форме чашки (*5*) должны быть размещены вблизи рабочего проема тяги; такое размещение гораздо более удобно, чем размещение у задней стенки вытяжного шкафа;

6. система вентиляции (*6*) должна обеспечивать линейную скорость воздуха 30 *м/мин* при полностью открытой тяге;

7. слишком сильный поток воздуха через узкую щель при почти полностью закрытой передней стенке ограничивается вспомогательными вентилирующими отверстиями (*7*), расположенными в верхней неподвижной части передней стенки;

8. непрерывность движения передней стенки обеспечивается использоваиием противовеса. Стекло (*8*), из которого изготовлена стенка, должно обладать высокой механической прочностью и термостойкостью;

9. изменением положения подвижной части задней перегородки (*9*) можно регулировать степень вытяжки паров;

10. на нижней части передней стенки вытяжного шкафа имеется желобок (*10*) для захвата возможных конденсатов и отвода их к боковым стенкам тяги;

11. для ограничения завихрений воздуха, входящего в вытяжной шкаф, профиль входного отверстия срезан на нижнем крае и по боковым сторонам (*11*) так, что напоминает по форме рамку картины;

12. непрерывность движения воздуха обеспечивается щелью (*12*) между нижней частью входной рамы вытяжного шкафа и его основанием;

13. подводка газа, воды и т. д. (*13*) должна быть размещена вне вытяжного шкафа, чтобы при иадевании резиновых шлангов в ходе работы с радиоактивными веществами работающий не подвергался опасности облучения;

14. подобным же образом выключатели и электрические розетки (*14*), которых должно быть несколько (для обычных целей и для питания моторов), целесообразно размещать вне вытяжного шкафа;

15. нижняя часть вытяжного шкафа (*15*) должна быть достаточно прочной, чтобы удерживать защитные стенки весом до 1 *т*.

Если в помещении имеется два или несколько вытяжных шкафов, то их вентиляторы должны включаться одним выключателем, для того чтобы не могло произойти выброса активности потоком воздуха из одного вытяжного шкафа в другой (рис. 581).

Для сложных с точки зрения техники безопасности операций, например при работе с порошкообразными веществами, применяют *пыленепроницаемые камеры* (боксы), в которых вентилятор поддерживает небольшой вакуум (рис. 582). Это разрежение предохраняет лабораторию от проникновения из бокса источников излучения. На передней стенке бокса имеется по крайней мере два отверстия для закрепления резиновых перчаток; расстояние между отверстиями обычно 45 *см*. На рис. 583 показан способ смены резиновых перчаток, испорченных или загрязненных в ходе работы с радиоактивными веществами.

Остальные работы проводят на гладких, хорошо моющихся *лабораторных столах* (рис. 584).

Необходимой предпосылкой безопасной работы является также хорошая *вентиляция* рабочего пространства, обеспечивающая по меньшей мере шестикратный обмен воздуха в час при сохранении комнатной температуры. Важно так разместить герметические камеры и вытяжные шкафы, чтобы

42 Заказ № 207

воздух непрерывно поступал в направлении повышающегося уровня активности и перенос радиоактивного вещества был бы исключен. Вентиляционную систему, оборудованную соответствующими фильтрами, присоединяют

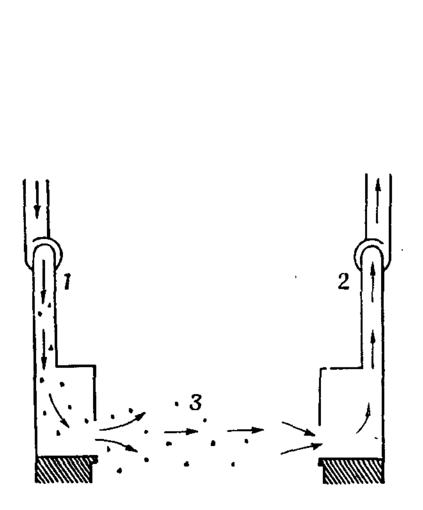


Рис. 581. Движение потока активности в лаборатории при включении тяги только в одном вытяжном шкафу.

1 — вентилятор выключен; 2 — вентилятор включен; 3 — источник радиоактивности [27].

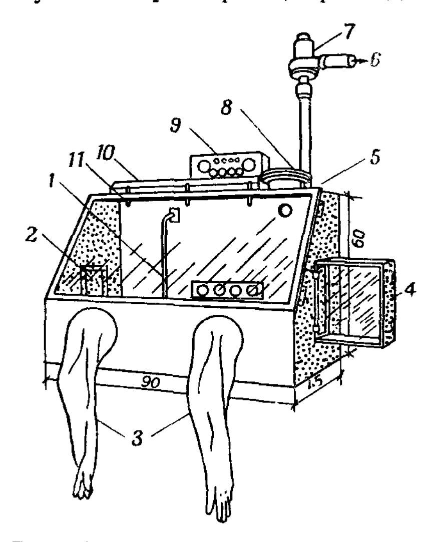


Рис. 582. Пыленепроницаемый бокс.

1 — штатив для монтажа аппаратуры; 2 — дверца; 3 — резиновые перчатки; 4 — переходная камера; 5 — фильтр; 6 — к вытяжке; 7 — вентилятор; 8 — фланец; 9 — распределительный щиток; 10 — лампа; 11 — выводы для воздуха [27].

к трубе, высота которой по крайней мере на 3 *м* выше уровня крыши. В активном трубопроводе должно существовать небольшое разряжение. Вентилятор монтируют в верхнем конце трубопровода.

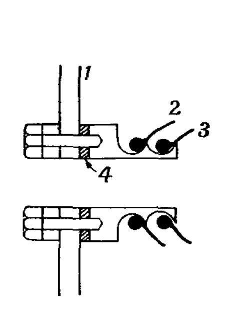


Рис. 583. Замена перчаток в пыленепроницаемом шкафу.

1 — панель; 2 — новая перчатка; 3 — старая перчатка; 4 — уплотнение.

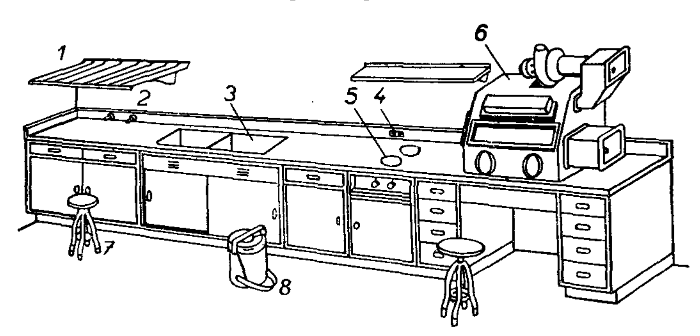


Рис. 584. Лабораторное оборудование для работы с низкими активностями радиоактивных материалов.

1 — полка для сушки посуды; 2 — подвод газа и сжатого воздуха; 3 — раковина из нержавеющей стали с двумя отделениями; углы раковины закруглены; 4 — розетки; 5 — электронагреватель; 6 — пыленепроницаемый бокс из нержавеющей стали; 7 — поворачивающийся стул; 8 — ведро для мусора с ножным рычагом [27].

Поверхности полов, стен, рабочих столов, мебели и оборудования лаборатории должны быть гладкими, непористыми, несмачивающимися

и стойкими к коррозии, действию химикатов и высоких температур. Материал, отвечающий этим требованиям, при использовании его в виде гладких бесшовных плоскостей, позволяет эффективно бороться с радиоактивной пылью и аэрозолями в воздухе лаборатории. Для покрытия полов из всех материалов, используемых для этой цели (например, линолеум, керамические плитки, асфальт, поливинилхлорид), наиболее удобен *поливинилхлорид*, который хорошо противостоит действию обычных лабораторных химикатов, очень долговечен и относительно легко дезактивируется. При использовании поливинихлорида легко сделать плавные переходы от пола к стене. Совершенно непригодны из-за их пористости бетон и дерево. Стены и потолки обычно покрывают легко моющимися покрытиями большой химической стойкости, которые при необходимости можно удалить (масляный твердый лак или снимающиеся лаки на основе поливинилхлорида).

3.3. Общие правила работы с радиоизотопами

В качестве дополнения к правилам, приведенным в тексте в соответствующих местах, ниже перечислены некоторые общие правила работы в изотопных лабораториях.

1. К работе с радиоизотопами допускаются только те сотрудники, которые с *медицинской*, *моральной* и *профессиональной точек зрения* способны обеспечить безопасность своей работы и безопасность остальных сотрудников. Сотрудники находятся под постоянным медицинским наблюдением и периодически проходят медосмотр в соответствии с нормой 341730.

2. Все работы с радиоизотопами проводятся в специально предназначенной одежде и обуви.

3. В активных лабораториях работают исключительно в *резиновых перчатках*, которые надевают так, чтобы чистая рука или внутренняя сторона перчатки не коснулась внешней стороны.

4. Работу с *растворами* проводят на подносах, объем которых превышает объем находящегося в работе раствора. Подносы выложены фильтровальной бумагой.

5. Нельзя набирать раствор в *пипетку* ртом. В активных лабораториях не разрешается также *есть, пить, курить или пользоваться косметическими средствами* (губная помада и пр.).

6. Если имеется опасность *разбрызгивания* радиоактивного раствора, то необходимо *закрывать* лицо *экраном и одевать моющийся фартук*.

7. В учебных лабораториях запрещается работать даже *с небольшой незажившей раной*, особенно если она находится ниже запястья.

8. *Посуду и инструменты* из активных лабораторий необходимо четко пометить; их нельзя переносить в неактивные лаборатории.

9. *Краны, штативные держатели, ручки у дверей* и т. д., если только последние не имеют рычажного механизма для открывания двери локтями, берут при помощи *бумажной салфетки*, которую после использования выбрасывают.

10. По окончании работы с радиоизотопами необходимо *измерить активность рабочего места, произвести его дезактивацию и уборку*. После окончания работы и снятия спецодежды сотрудник проходит санобработку.

4. ПРИГОТОВЛЕНИЕ МЕЧЕНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

4.1. Выбор способа приготовления меченых соединений

Прежде чем начать приготовление меченого соединения, необходимо выбрать радиоизотоп и способ синтеза меченого соединения. Принимают во внимание также требования к виду и местоположению атома-метки, период полураспада и вид излучения этого радиоизотопа, удельную активность исходного радиоактивного материала, ее предполагаемое уменьшение в ходе приготовления и применения меченого соединения, устойчивость меченого соединения, влияние радиационных эффектов, легкость очистки продуктов, степень трудности синтеза, сложность аппаратуры, безопасность выбранного метода и, не в последнюю очередь, экономичность метода.

Только синтез, дающий продукт с точно известным положением атома-метки, *введенного* в молекулу в процессе синтеза, позволяет говорить о строго определенной или *специфической* метке соединений. Обменные реакции можно использовать для специфической метки соединений только в том случае, когда в молекуле отсутствует другой атом, способный к обменной реакции' или когда допустим обмен нескольких равноценных атомов; в большинстве случаев обменные реакции приводят только к неспецифически меченым соединениям, поскольку обмен происходит до определенной степени со всеми или с большей частью присутствующих в молекуле атомов данного вида. Подобным же образом биосинтезы дают, за редкими исключениями, неспецифически меченные соединения. Возможности выбора радиоизотопов для синтеза меченых соединений достаточно велики. Большая группа радиоизотопов, используемых для этой цели, описана в разд. 4.2.

В отличие от мягких бета-излучателей (H^3, C^{14}, S^{35}) при работе с P^{32} и радиогалогенами необходима защита от внешнего облучения путем использования *дистанционного манипулятора и экранировки*. Однако *обнаружение и определение* этих изотопов простое.

Период полураспада радиоизотопа при выборе удельной активности исходного продукта принимают во внимание только в том случае, если время приготовления или применения сравнимо с периодом полураспада, что привело бы к значительному уменьшению удельной активности продукта. Это обычно требуется для всех радиоизотопов, применяемых для синтеза меченых соединений, за исключением Cl^{36}, C^{14} и H^3. Увеличивать удельную активность исходного продукта необходимо также в случае *изотопного разбавления* в ходе синтеза меченого соединения, т. е. в подавляющем большинстве биосинтезов и обменных реакций. *При биосинтезе* подобное увеличение активности исходного материала ограничивается чувствительностью биологического материала к излучению. При выборе уровня удельной активности исходного материала приходится решать две противоположные задачи. Для удобства применения требуется возможно более высокая удельная активность, в то время как простота, экономичность и безопасность синтеза возрастают при работе с большими количествами веществ с низкой удельной активностью.

Вопросу *устойчивости* атома-метки в органической молекуле в условиях применения необходимо уделять должное внимание, особенно в случае тритиевых соединений, так как подвижность трития больше, чем других радиоизотопов. Особенно осторожно надо выбирать тритий для биохимических исследований. Некоторые данные о подвижности связей изотопов водорода приведены на стр. 684. *Радиационные эффекты*, которые более подробно описаны на стр. 676, могут повлиять на чистоту высокоактивных

или хранившихся долгое время препаратов; отрицательным образом радиационные эффекты могут проявиться при биосинтезах с большими активностями.

Для приготовления меченых соединений выбирают такие способы, которые при простом и безопасном выполнении дают высокие выходы продукта с высокой удельной активностью, который можно легко очистить. На практике, конечно, очень трудно выполнить все эти требования; необходимо взвесить достоинства и недостатки возможных способов и выбрать самый выгодный в данном случае способ синтеза меченых соединений.

В качестве примера практического решения этого вопроса можно привести несколько способов синтеза меченого 5-бромурацила [55].

Для биохимических исследований было необходимо приготовить 5-бромурацил, меченный радиоуглеродом в гетероцикле, радиобромом и тритием в положении 6 и комбинированно меченный C^{14} и Br^{82}. При синтезе 5-бромурацила-2-C^{14} было решено пробромировать урацил с максимальным выходом, поскольку необходимый полупродукт урацил-2-C^{14} весьма дорог. Поэтому первоначальное бромирование избытком элементарного брома в четыреххлористом углероде [81, 82], дающее выход 30%, было заменено количественным бромированием избытком *диоксандибромида*. Для синтеза соединений, меченных радиобромом, ни один из этих способов не пригоден, так как необходимо работать с летучим радиоактивным материалом и применять его в избытке.

Поэтому авторы для бромирования применили раствор эквивалентного количества $NaBr^{82}$ в разбавленной серной кислоте в присутствии перекиси водорода; при этом отпадают манипуляции с элементарным бромом Br^{82}. Для приготовления бромурацила, меченного *тритием*, было предложено декарбоксилирование 5-броморотовой-H^3 кислоты, при котором тритий карбоксильной группы переходил в стабильное положение 6. При комбинированном синтезе бромурацила, меченного радиоуглеродом и радиобромом, самым важным снова необходимо считать полное использование ценного урацила-2-C^{14}, поэтому бромирование проводили избытком диоксандибромида (Br^{82}), хотя выбор этого метода и означает увеличение опасности и трудности работы с летучим Br^{82}.

Для проверки правильности выбранного способа синтеза меченого соединения необходимо провести несколько *модельных опытов* с неактивными веществами или с радиоактивными веществами существенно меньшей удельной активности, чем при рабочем синтезе. Это позволяет *полностью овладеть* техникой работы всего синтеза и тем самым устранить всякие неожиданности. Опыт показывает, что несоблюдение выработанного таким образом хода работ при синтезе с полной активностью или иногда при выполнении даже простого синтеза меченого соединения без предварительных слепых опытов создает серьезные трудности, возникающие преимущественно из-за опасности и высокой стоимости изотопов.

4.2. Радиоизотопы, применяемые для синтеза меченых органических соединений

В настоящее время имеется ряд радиоизотопов, пригодных для синтеза меченых органических соединений (табл. 66).

Наибольшее значение имеет *радиоуглерод*. Из шести известных изотопов этого элемента два изотопа являются стабильными (C^{12} и C^{13}*) и четыре — радиоактивными (C^{10}, C^{11}, C^{14}, C^{15}). Для синтеза меченых соединений можно использовать только C^{11} и C^{14}, поскольку два остальных изотопа имеют период полураспада несколько секунд. В большинстве случаев применяют *долгоживущий углерод* C^{14}; он сохраняет свое основное значение, несмотря на возросшее использование трития.

* Этот изотоп используется для синтеза меченых соединений.

Таблица 66

Некоторые данные о радиоизотопах, используемых для синтеза меченых органических соединений

Радиоизотоп	Период полураспада	Продукт распада	Вид распада и энергия излучения, *Мэв*		Выпускается в виде	Поставляемая удельная активность	Стоимость 1 *мкюри*, кроны
			максимальная энергия бета-излучения	гамма-излучение			
H^3	12,26 года	He^3	0,0176	Нет	H^3_2O или H^3	Без носителя	0,03
C^{11}	20,4 мес.	B^{11}	0,968	»			—
C^{14}	5600 лет	N^{14}	0,1585	»	$BaCO_3$	10—50 *мкюри/г*	216
					KCN	20—200 *мкюри/г*	979
					BaC_2	5—25 *мкюри/г*	518
F^{18}	112 мес.	O^{18}	0,65	»	Раствор KF		—
P^{32}	14,3 суток	S^{32}	1,712	»	H_3PO_4	3—30 *мкюри/мл*, без носителя	3
					Фосфаты	0,5—5 *мкюри/мл*	4—14
S^{35}	87,1 суток	Cl^{35}	0,165	»	Серная кислота	1—5 *мкюри/мл*	23
					Элементарная сера	1—25 *кюри/г*	10
					$BaSO_4$	0,5—10 *кюри/г*	12
Cl^{36}	$3{,}08 \cdot 10^5$ лет	Ar^{36}	0,714	»	Соляная кислота	0,1 *мкюри/г*	
Br^{82}	27,7 час	Kr^{82}	0,465 0,535 0,750	1,02	Бромиды щелочных металлов в разб. HCl	0,3—3 *мкюри/мл*	20
I^{131}	8,05 суток	Xe^{131}	0,606 (87%)	0,364 (81%)	Иодиды щелочных металлов	0,5—5 *мкюри/мл*	23

Из трех изотопов водорода (H^1, H^2 *, H^3) только *тритий* радиоактивен. В последние годы произошло его *«второе открытие»* благодаря успешному преодолению некоторых трудностей, которые ограничивали применение этого важного радиоизотопа. При этом удалось достигнуть:

1) существенного снижения стоимости (приблизительно в 50 раз);

2) эффективного измерения очень мягкого бета-излучения трития с использованием жидких сцинтилляторов;

3) разработать относительно простые и общие методы синтеза меченых соединений на основе обменных реакций (например, метод Вильцбаха и его модификации с использованием внешней энергии для интенсификации обмена).

---

* Этот изотоп также используется для синтеза меченых соединений.

При сравнении свойств H^3 и C^{14} (табл. 67) становится очевидным, что в тех случаях, когда стабильность трития в молекуле меченого соединения гарантирована, применение трития имеет ряд преимуществ.

Таблица 67

Сравнение свойств H^3 и C^{14} [68]

Изотоп	Период полураспада, лет	мг-атом/1 кюри	Средняя энергия бета-частиц, *Мэв*	Фэр в 1 день из 1 *мкюри* для человека весом 70 *кг*	Стоимость 1 *мкюри* основного сырья, кроны
H^3	12,5	0,035	0,0057	0,00448	0,03
C^{14}	5568	15,4	0,049	0,0392	216
C^{14}/H^3	445	445	8,6	8,6	7128

Тритий намного дешевле и поставляется в существенно больших удельных активностях. Так как тритий распадается быстрее, 1 *мг-атом* чистого трития представляет собой в 445 раз более высокую активность, чем 1 *мг-атом* C^{14}. Поскольку энергия бета-излучения трития на порядок ниже, чем радиоуглерода, доза для любого критического органа также приблизительно на порядок меньше.

В органической химии, и особенно в биохимии, эти два радиоизотопа будут дополнять друг друга, поскольку в тех случаях, когда могут проявляться либо катализируемые ферментами обменные реакции, либо различие массы протия и трития, либо различие в энергиях активации связей С — Н и С — Т, применение трития становится проблематичным.

Остальные биогенные элементы, такие, как *фосфор*, *сера и галогены*, имеют радиоизотопы с подходящими свойствами. В табл. 66 не приведены некоторые радиоизотопы, которые редко используются для синтеза меченых органических соединений (Cl^{38}, Br^{80}, I^{128}, I^{129}). Азот и кислород *метят* стабильными изотопами N^{15} и O^{18}, так как радиоизотопы с соответствующими свойствами у них отсутствуют.

5. СПЕЦИАЛЬНЫЕ МОДИФИКАЦИИ МЕТОДОВ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ

Синтез меченых органических соединений носит характер *микро-* или *полумикропрепаративной работы*, поскольку масштабы синтеза не превышают обычно 5 *ммолей*. Исходя из высокой стоимости и опасности радиоактивных материалов, большое внимание следует уделять правильному выбору подходящей методики. Для отдельных типов реакций или способов синтеза разработаны *специальные прописи и аппаратура*, позволяющая получать максимальные выходы при минимальной опасности и трудоемкости. Некоторые виды подобной аппаратуры описаны в разд. 5 и 6. Общим правилом является использование минимального количества посуды, для того чтобы уменьшить потери от адсорбции на стенках. Аппаратура конструируется таким образом, чтобы перенос продукта из одной емкости в другую был сведен к минимуму; промежуточные продукты по возможности не изолируют. Потери можно уменьшить, работая с разбавленными растворами, если это позволяет характер проводимой операции. При выделении и очи-

стке продуктов преимущество отдается *хроматографическим методам, экстракции и возгонке* перед кристаллизацией или перегонкой. Особенно подробно было разработано применение *вакуумных закрытых систем* для работы с летучими радиоактивными веществами.

5.1. Вакуумные системы

Вакуумные системы целесообразно использовать для быстрой и количественной *перегонки, разделения и перемещения* летучих веществ; такой способ работы является, кроме того, безопасным, поскольку избыточное

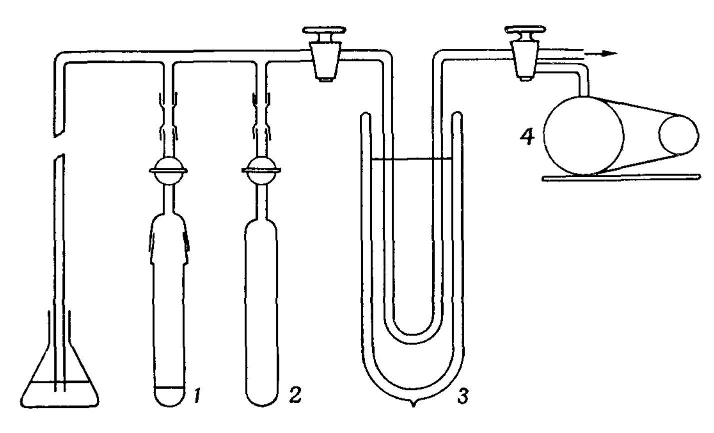


Рис. 585. Простая вакуумная линия.
1 и *2* — пробирки; *3* — ловушка, охлаждаемая сухим льдом или жидким воздухом; *4* — механический насос [5].

давление имеется вне аппаратуры. Обзор этих методов, а также практические сведения о конструкциях и применении вакуумных систем дал Кельвин ([5], гл. 8). Последующее изложение основано на этом обзоре.

Основная операция, проводимая в вакуумных линиях,— это *количественное* перемещение вещества путем *перегонки*. Для этого можно использовать относительно простое устройство, изображенное на рис. 585. Работа этого устройства ниже пояснена на примере перемещения метанола.

Пробирку, содержащую 0,5 *мл* метанола, который сушился над 1 *г* сульфата магния, присоедяняют к системе и охлаждают сухим льдом (давление паров метанола при этом имеет величину порядка 100 *мк*), затем кран закрывают. Охлаждающую баню переносят от пробирки *1* к пробирке *2* и пробирку *1* нагревают до 40°. Если система герметична, то метанол можно перенести на 95% или полнее за 5—10 *мин*. Пробирки *1* и *2* присоединены к системе короткой резиновой или пластмассовой трубкой. Закрыв кран пробирки *2* и отсоединив резиновую трубку, метанол сохраняют для дальнейшего использования.

Другая основная операция, проводимая в вакуумных системах,— *разделение веществ на основе разных упругостей их паров*. Этот процесс проходит количественно в том случае, если упругости паров различаются на три порядка; этот способ непригоден для разделения веществ с близкими температурами кипения. Разделение может быть основано на *конденсации менее летучего компонента* или на селективном испарении более летучего компонента; более эффективным является первый способ. Работу применяемой для этой цели аппаратуры (рис. 586) можно пояснить на примере

разделения воды и метанола от углекислого газа (такая смесь образуется при каталитическом гидрировании двуокиси углерода при высоком давлении ([5], стр. 130).

Для сборки аппаратуры необходимо иметь 8 кранов, стеклянные трубки и вакуумные насосы, дающие рабочий вакуум 10—20 *мк*. Цель операции состоит в отделении 0,5 *мл* воды и 0,5 *мл* метанола от непрореагировавшей двуокиси углерода (около 20 *мл* при нормальном давлении и температуре) после отделения этих веществ от 70—80 *л* водорода и катализатора. Ловушки *6* и *7* соединены последовательно и охлаждаются жидким воздухом. Газы из реакционного сосуда, присоединенного к крану *1*, проходят через приемники с очень малой скоростью; несконденсировавшийся водород выпускают наружу. Как только давление в реакционном сосуде достигнет 1 *ат*, сосуд нагревают; систему откачивают до тех пор, пока весь метанол и вода не будут перегнаны

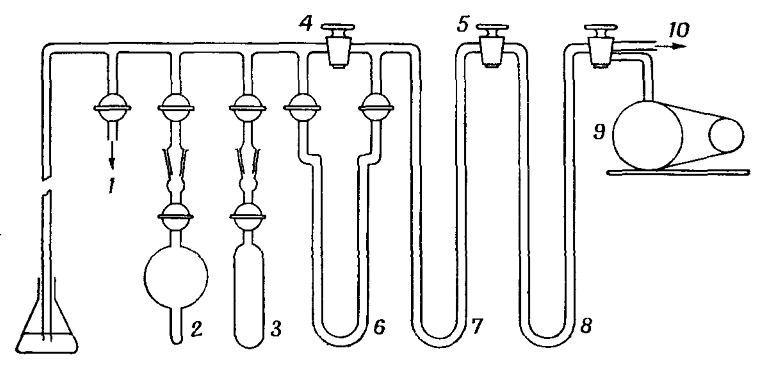


Рис. 586. Вакуумная линия для разделения веществ дистилляцией.

2 — колба; *4*, *5* — краны; *8* — ловушка, охлаждаемая жидким воздухом; *9* — механический насос; *10* — к вытяжке [5].

в ловушки. После этого закрывают кран, соединяющий реакционный сосуд с аппаратурой. Ловушку *6* нагревают и ее содержимое перегоняют в ловушку *7*. Продукты восстановления и двуокись углерода, таким образом, отделены от катализатора и водорода и переведены из реакционного сосуда в вакуумную систему. Вакуумную линию и небольшую колбу для двуокиси углерода откачивают, затем двуокись углерода перегоняют из емкости *7* в колбу, а смесь метанола и воды конденсируют в ловушке *6*, охлаждаемой сухим льдом. По окончании перевода веществ колбу с двуокисью углерода закрывают. Смесь метанола и воды можно легко перегнать в запасную колбу *3*. (Если в системе в ходе перемещения веществ обнаружится какая-либо негерметичность, весь продукт можно перегнать в ловушку *7*; затем всю систему откачивают и после герметизации продолжают работу или повторяют ее сначала.)

На рис. 587 изображена *универсальная аппаратура* для органического синтеза; ее можно использовать во всех случаях, кроме тех, когда требуется *насос Теплера*.

Большая ловушка, присоединенная к аппаратуре, используется для работы с веществами в высоком вакууме. Непосредственно за этой ловушкой имеются два небольших ответвления для прикрепления запасной ловушки; такие системы используются для сушки газов, разделения смесей перегонкой и т. д. Четыре отвода на верхней стороне линии *1* предназначены для присоединения манометров и сосудов с газом. К трем отводам на нижней стороне линии *2* присоединяют аппаратуру. Размеры кранов в линии не являются существенными; однако краны должны быть достаточно большими, чтобы обеспечить соответствующий поток. Для вакуума 10—20 *мк* подходят трехмиллиметровые краны. Герметичность системы легче достигается с кранами, имеющими косые лунки, чем с кранами с прямыми лунками. Линия оканчивается нормальным шлифом 14/20 с пробкой для облегчения чистки аппаратуры. Эта аппаратура исполь-

зовалась для приготовления уксусной-2-C^{14} кислоты из метилиодида-C^{14}:

$$\overset{*}{C}H_3I + Mg \longrightarrow \overset{*}{C}H_3MgI \quad 100\%$$

$$\left.\begin{array}{l}\overset{*}{C}H_3MgI + CO_2 \longrightarrow \overset{*}{C}H_3COOMgI \\ H^+ + \overset{*}{C}H_3COOMg \longrightarrow \overset{*}{C}H_3COOH + Mg^{2+} + I^-\end{array}\right\} \; 70-80\%$$

$$NaOH + \overset{*}{C}H_3COOH \longrightarrow \overset{*}{C}H_3COONa + H_2O \quad 100\%$$

Первые две ступени этого синтеза проводят в эвакуированной герметичной аппаратуре (рис. 588).

Коническую реакционную колбу *4* на 150 *мл*, содержащую 50 *мл* сухого эфира и 0,5 *г* магниевой стружки, охлаждают жидким азотом и вакуумируют; затем 1 *мл* (2,28 *г*) иодистого метила-C^{14} перегоняют из емкости *2*. После этого реакционную колбу

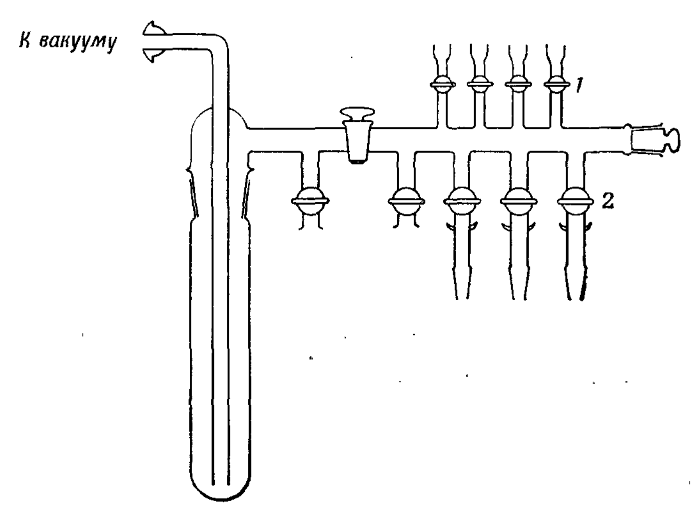


Рис. 587. Универсальная аппаратура для органического синтеза меченых соединений.

закрывают, а испаряющийся эфир конденсируют (конденсатор охлаждают смесью льда с водой). Процесс продолжают в течение 1 *час*, причем раствор энергично перемешивают индукционной мешалкой. Потом реакционную колбу охлаждают до —20° и из колбы *9* прибавляют чистую двуокись углерода; в системе в течение 20 *мин* поддерживают давление около 30 *см*. (Двуокись углерода очищают, конденсируя ее жидким азотом в большой ловушке и откачивая оттуда следы воздуха. Затем газ перегоняют через спираль, охлаждаемую сухим льдом, в запасную колбу).

По окончании реакции сосуд отсоединяют от системы и открывают под тягой. Реактив Гриньяра, охлажденный до температуры приблизительно от —20 до —50°, разлагают 15 *мл* серной кислоты. Затем добавляют 35 *мл* воды. Для осаждения образующегося иодида и для предотвращения возгонки свободного иода прибавляют 5 *г* сульфата серебра и раствор перемешивают в течение нескольких минут. Эфир отгоняют; перегонкой с водяным паром из смеси выделяют уксусную кислоту. Дистиллят нейтрализуют до pH 8 1 н. раствором едкого натра, упаривают до небольшого объема, отфильтровывают, выпаривают досуха и высушивают в вакууме (при давлении около 10 *мк*). Выход безводного ацетата натрия составляет около 70—80%.

Для получения среднего и высокого вакуума в системах, требующих большой скорости откачки, применяют *вакуумный агрегат*, состоящий из механического и диффузионного насосов. При работе с несжимаемыми газами для их перемещения используют *насос Теплера*. Подробное описание

принципов конструкции вакуумных систем, описание различных типов насосов и манометров приведены в гл. IV.

Приемники, используемые в высоковакуумной аппаратуре, необходимо изготовлять из широких трубок без сужений; приемники, предназначенные

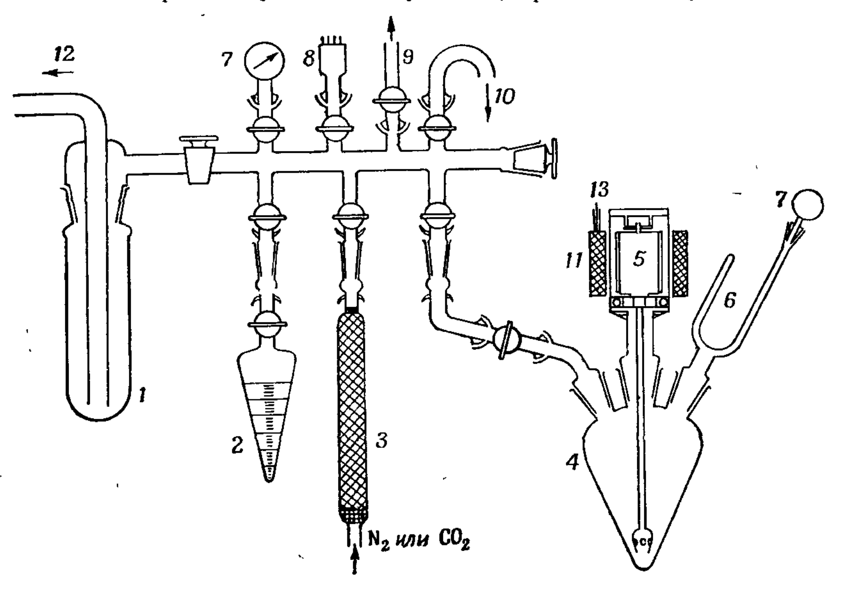


Рис. 588. Аппаратура для синтеза уксусной-2-C^{14} кислоты.

1 — ловушка; *2* — сосуд для иодистого метила; *3* — осушительная трубка; *4* — реакционный сосуд; *5* — индукционная мешалка; *6* — обратный холодильник; *7* — латунный вакуумметр; *8* — термопарный вакуумметр; *9* — к колбе с двуокисью углерода; *10* — к ртутному манометру; *11* — статор; *12* — к вакууму; *13* — трехфазный ток напряжением 110 *в* [5].

для органических веществ, должны быть разъемными (рис. 589). Средняя величина свободного пробега молекул паров при давлениях меньше 1 *мм* достаточна для эффективной конденсации на стенках сосуда и при значи-

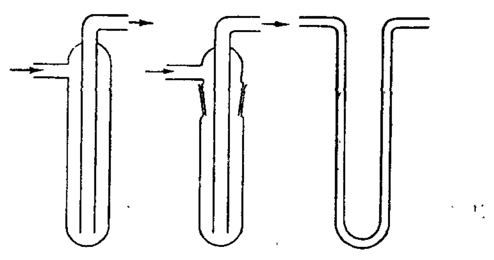


Рис. 589. Приемники для высокого и среднего вакуума [5].

тельных объемных скоростях. При давлениях выше 1 *см* необходимо применять приемники с относительно длинным путем охлаждения и небольшим сечением. Газ должен иметь небольшую объемную скорость. Некоторые типы приемников изображены на рис. 590. Пористое стекло в приемнике *б* задерживает дымы и туманы. Приемник *в* может служить для хранения вещества, приемник *д* предназначен для сжиженных газов. *Для отбора летучего вещества* из вакуумной системы или *для ввода летучих веществ* в вакуумную систему часто используют специальное приспособление

(рис. 591). После окончания конденсации вещества трубку запаивают под вакуумом в сужении *1*. На рис. 591 показан способ внесения летучего вещества в вакуумную систему при помощи этого устройства. Устройство

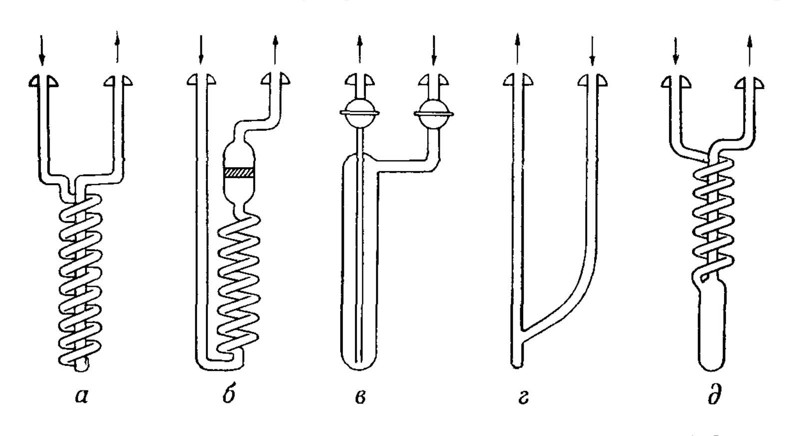


Рис. 590. Приемники для давлений более 1 *см рт. ст.* [5].

припаивают к вакуумной системе; после вакуумирования капилляр разбивают стальным шариком при помощи магнита (*2*) и таким образом открывают доступ летучего вещества в систему.

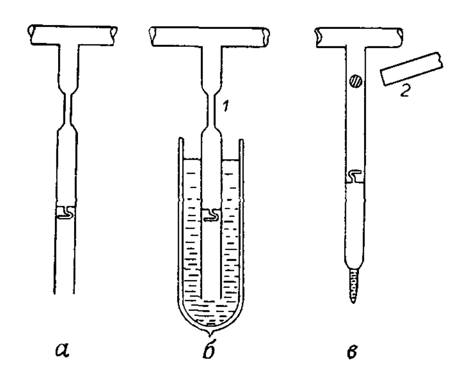


Рис. 591. Приспособление для работы с летучими веществами [12].

При конструировании вакуумных систем для работы с мечеными соединениями необходимо определить размеры кранов и линий. Способность системы транспортировать газы, т. е. ее *пропускная способность*, определяется количеством перемещенного газа, отнесенным к величине перепада давления в данной системе. Пропускная способность зависит от вида потока, преобладающего в системе. При ограниченных объемных скоростях, используемых при синтезе меченых соединений, имеют место два вида потока. *Вязкий*, или *ламинарный*, поток имеет место в том случае, если средняя длина свободного пробега молекул меньше $^1/_{100}$ диаметра трубки. Газ вблизи стенок трубки почти неподвижен; на некотором расстоянии от стенок течение ламинарное. При уменьшении давления увеличивается средняя длина свободного пробега и течение газа замедляется. Когда средняя длина *свободного пробега молекул* достигает $^1/_3$ или большей величины от диаметра

трубки, наступает молекулярное течение; в этом случае почти все столкновения молекул происходят со стенками трубки, а не с другими молекулами. Молекулы перемещаются независимо друг от друга вследствие диффузии. Этот поток существенно меньше, чем вязкий поток, и зависит в основном от перепада давлений, свойств системы и газа.

Для определения типа потока в данной системе служит табл. 68, в которой приведены средние величины свободного пробега молекул различных газов при 25°.

Таблица 68

Средняя величина свободного пробега молекул некоторых газов при 25° [5]

Газ	Молекулярный вес	λ при давлении 1 *мк, мм*	λ при давлении 100 *мк, мм*
H_2	2,0	95	0,95
CH_4	16,0	41	0,41
NH_3	17,0	36	0,36
H_2O (пары)	18,0	34	0,34
N_2	28,0	50	0,50
Воздух	(28,7)	51	0,51
O_2	32,0	54	0,54
HCl	36,5	36	0,36
CO_2	44,0	34	0,34

Пропускная способность круглого трубопровода определяется уравнением Кнудсена:

$$C=\left[\frac{\pi D^4\bar{P}}{128nL}\right]+\left[\frac{1}{6}\sqrt{\frac{2kT}{m}}\cdot\frac{D^3}{L}\right]\left[\frac{1+\sqrt{\frac{m}{kT}}\cdot\frac{D\bar{P}}{n}}{1+1,24\sqrt{\frac{m}{kT}}\cdot\frac{D\bar{P}}{n}}\right], \quad (11)$$

где D — диаметр трубки; L — длина трубки; n — вязкость газа; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; m — масса молекулы; $\bar{P}$ — среднее давление. При низких давлениях, когда имеет место молекулярный поток, выражение в первых скобках уравнения (11) мало, а выражение в последних скобках равно единице. Для воздуха при 20° справедливо следующее уравнение:

$$C=12,1\frac{D^3}{L}\cdot J,$$

где J — поправочный множитель.

При высоком давлении в системе преобладает вязкое течение, и пропускная способность при 20° определяется только первой частью основного уравнения Кнудсена, т. е.

$$C=0,182\frac{D^4P}{L}\cdot J. \quad (12)$$

При перемещении сжижаемых веществ в вакууме переносятся также *несжижаемые газы*, которые через некоторое время заполняют линию и ловушку; при этом поток сжижаемых газов сильно уменьшается. Например, при перемещении двуокиси углерода, содержащей 0,1% неконденсирующегося газа (воздуха), из двухлитровой колбы в охлаждаемую ловушку

объемом около 40 *мл* остается непереведенным около 2,33% CO_2, так как воздух постепенно заполняет систему и образует так называемый *«газовый блок»*, или *«газовую подушку»*. В случае если не будут образовываться *дымы или туманы*, можно перегонять соединения с потоком инертного газа. Выход при вакуумной транспортировке можно увеличить, используя трубки большого сечения и сокращая длину трубопровода, что облегчает диффузию неконденсирующихся газов в исходные емкости. Эффективным средством является также *техника двойного перемещения*. Сначала вещество перегоняют из сосуда в большой приемник, подключенный к вакуумной линии, при одновременном откачивании. Затем воздух откачивают и перемещение вещества заканчивают. Первый сосуд закрывают и отделяют от колбы, а приемник отключают от вакуумного агрегата; содержимое приемника перегоняют затем в другую емкость. При большом объеме работ с вакуумом целесообразно смонтировать вакуумный агрегат, состоящий обычно из механического насоса, диффузионного насоса, соединительного трубопровода, вакуумметра и охлаждаемой ловушки для удаления коррозионных или опасных летучих веществ. Агрегат хорошо разместить на задней стенке несущей решетки; передняя часть решетки предназначена для перегонной аппаратуры. Несущая решетка помещается в специальный *вытяжной шкаф* с низким полом, в котором, кроме воды и электричества, подведены также газ и кислород для стеклодувных работ (рис. 592). В литературе по синтезу меченых соединений описано большое число специальных вакуумных систем, сконструированных в соответствии с вышеприведенными правилами [5] и с требованиями данного синтеза (см., например, монографию Мэррея и Уильямса «Синтезы органических соединений с изотопами» [14]).

5.2. Ход работы при выделении и очистке веществ

Для выделения веществ при синтезе меченых соединений используют преимущественно *хроматографию на бумаге и на ионообменниках*. Одним из наиболее эффективных методов считается также экстракция. При правильном выборе растворителя и pH, проверенном обычно слепыми опытами, продукт можно часто выделить достаточно полно, что зависит от числа повторных экстракций. На рис. 593 изображены различные типы экстракторов для этих целей.

Возгонка также используется довольно часто, поскольку потери при возгонке относительно малы. При достаточно высоком вакууме можно возогнать большинство органических соединений без разложения с выходом более 95%.

Расстояние между нагреваемой и охлаждаемой поверхностями прибора для возгонки должно быть возможно меньше; однако надо следить за тем, чтобы не произошло загрязнения сублимата неочищенным продуктом, твердые частицы которого в вакууме разлетаются при выделении адсорбированных и растворенных газов. Поверхность нагрева должна быть максимальной для того, чтобы предотвратить *блокирование возгонки* нелетучими примесями. В случае блокирования вещество необходимо снова растворить и после отгонки растворителя продолжать сублимацию. Соответствующий вакуум можно получить при помощи масляного насоса. Слишком высокий вакуум может привести к потерям продукта вследствие его испарения; для предотвращения этого устройства для возгонки охлаждают жидким азотом. Обычно выбирают как можно более низкий вакуум, при котором возгонка происходит медленно.

Ронцио [12] рекомендует микросублиматор, схема которого изображена на рис. 594. Верхняя часть соединена с нижней полусферическим шлифом, который более герметичен и открывается проще, чем конусообразный шлиф.

Смазка шлифа в этой конструкции не может проникнуть внутрь. Обе части скрепляют проволочными пружинками. По окончании возгонки верхнюю часть переворачивают и сублимат смывают подходящим растворителем.

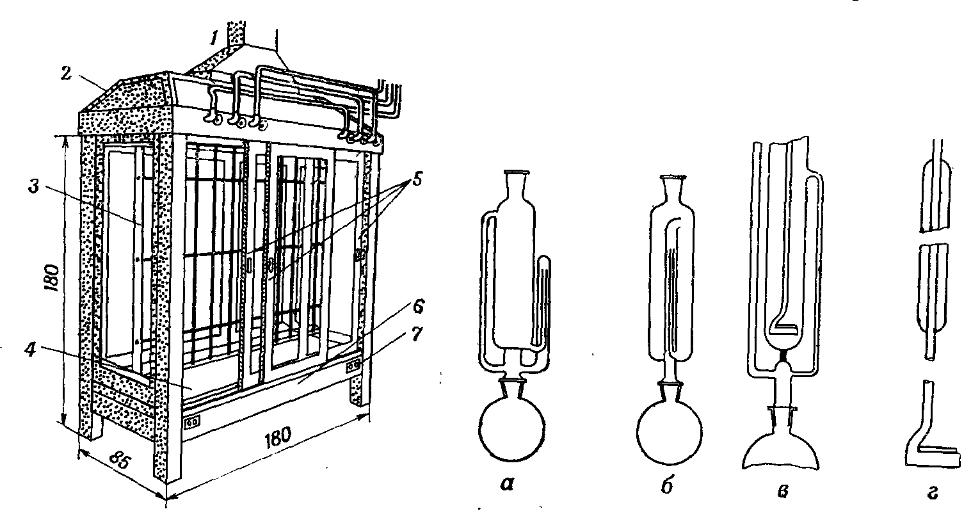


Рис. 592. Вытяжной шкаф для работы с высокой аппаратурой.

1 — вытяжка; 2 — лампа; 3 — решетка для монтажа аппаратуры; 4 — подставка из нержавеющей стали; 5 — застекленные передвижные дверцы; 6 — лакированное дерево; 7 — розетка [27].

Рис. 593. Экстракторы.

а, б — экстракторы для растворителя более тяжелого, чем раствор; в — экстрактор для растворителя более легкого, чем раствор; г — трубка с вакуумированной рубашкой для ввода растворителя [12].

Кристаллизацию из-за относительно больших потерь (до 10%) используют в тех случаях, когда нельзя применить другие способы очистки. Кристаллы по возможности не переносят; в некоторых случаях для их отделения от раствора используют центрифугирование. Маточные растворы удаляют из конической пробирки *палочкой Ронцио* для фильтрования (рис. 595).

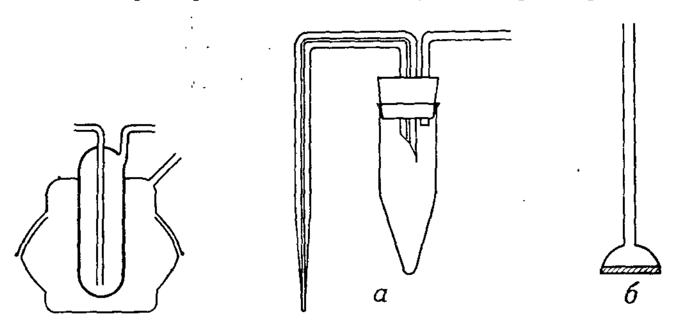


Рис. 594. Микросублиматор [12].

Рис. 595. Устройство для фильтрования.

а — фильтрующее приспособление, присоединенное к вакууму, контролируемому игольчатым вентилем [12]; б — микрофильтр с пористой пластинкой.

Палочку изготовляют из толстостенного капилляра с внутренним диаметром 1—1,5 *мм*, которую вытягивают таким образом, чтобы после отрезания конца и охлаждения образовалась плоская площадка диаметром 2,5—3 *мм*.

Такой же размер должны иметь кружки фильтровальной бумаги, которые при фильтровании прижимаются к капилляру вакуумом. Срезанный конец капилляра внутри пробирки ограничивает разбрызгивание растворителя. Работать с отсасывающим микрофильтром, изображенным на рис. 595, *б*, не очень удобно, так как вещество прилипает к фильтру и возникают значительные потери. *Перегонку жидкостей при нормальном давлении* почти не применяют из-за слишком больших потерь. Обычно перегонку проводят в *высоковакуумных системах*, описанных выше. *Выпаривание* растворителей чаще всего проводят потоком воздуха или инертного газа при нагревании раствора почти до температуры кипения растворителя; смачивание стенок сосуда ограничивают, погружая сосуд в баню таким образом, чтобы поверхность радиоактивного раствора была несколько ниже, чем уровень жидкости в бане. Для *перемешивания* в закрытых сосудах не подходят ни мешалки с ртутными или масляными затворами, ни магнитные мешалки из-за малой эффективности, недостаточной надежности или слишком больших размеров. Кельвин ([5], стр. 337) описывает эффективную индукционную мешалку, пригодную для небольших реакционных сосудов. Мешалка состоит из статора, арматуры и подшипника, помещенных внутри стеклянной аппаратуры. Мешалка пригодна для перемешивания и вязких жидкостей; ее максимальная скорость 3000 *об/мин* (рис. 596).

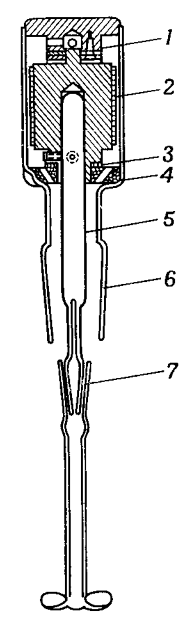


Рис. 596. Индукционная мешалка с подшипником из тефлона.

1 — медный колпачек; *2* — арматура, *3* — тефлоновая шайба, 1,5 *мм*; *4* — тефлоновый подшипник; *5* — стеклянная палочка; *6* — стандартный шлиф для присоединения сосуда; *7* — мешалка [5].

5.3. Радиохроматография

Радиохроматография, эффективный и часто используемый аналитический метод в органической химии и биохимии, сочетает высокую разделительную способность хроматографии на бумаге с большой чувствительностью при определении ионизирующего излучения. Ее значение в синтезе меченых органических соединений возрастает еще благодаря тому, что часто необходимо бывает обнаружить и выделить *радиоактивные примеси* в очень малых количествах. В некоторых современных синтезах меченых соединений с применением радиоизотопов с весьма высокой удельной активностью и с сильным радиационным действием [66, 84] применение хроматографических методов совершенно необходимо, поскольку они дают возможность обнаружить и отделить очень малые количества продуктов радиолиза, оказывающих существенное влияние на общую активность неочищенного продукта.

При синтезе меченых соединений можно проводить также *количественный расчет* радиохроматограмм, который используют для контроля хода и окончания реакции, определения ее выхода без выделения продуктов, для определения состава и возможности дальнейшего использования маточных растворов, а также для определения количества радиоактивных загрязнений, возникших в ходе синтеза или в результате радиолиза. *Количественная радиохроматография* в некоторых случаях может заменить используемый в настоящее время трудоемкий метод изучения обменных реакций по изменению удельной активности; одновременно при этом можно контролировать

степень возможной деструкции изучаемого вещества [56, 57]. Так как синтез меченых соединений обычно проводят в небольших масштабах, хроматографические методы можно использовать и *для препаративных целей.*

Радиохроматография по своей методике не отличается от хроматографии на бумаге, за исключением того, что работа с нанесенными активными образцами и радиохроматограммами должна проводиться в соответствии с правилами работы с небольшими количествами радиоизотопов. *Растворы в пипетку* нельзя набирать ртом; к пипетке необходимо присоединить шприц или грушу. Для того чтобы ускорить нанесение больших количеств и активностей, для просушки хроматограмм рекомендуется использовать исключительно *инфракрасные лампы,* поскольку поток воздуха мог бы уносить активные вещества. Для предотвращения порчи радиохроматограмм из-за *взаимного загрязнения* их необходимо помещать в отдельные бумажные или целлофановые конверты, которые, кроме того, предотвращают попадание в атмосферу лаборатории радиоактивной пыли, получающейся при истирании бумаги или, возможно, при разрушении радиохроматограмм под действием веществ, применяемых для проявления. Для хранения большого количества радиохроматограмм авторы используют филателистические альбомы с целлофановыми полосками подходящих размеров, которые на время можно закрыть клейкой прозрачной лентой.

На хроматограмму наносят такое количество исходной смеси, активность которой обеспечивает надежное обнаружение компонента, присутствующего в минимальном количестве.

Например, при определении 1% радиоактивных загрязнений при фоне 33 *имп/мин* на старт необходимо нанести смесь такой активности, чтобы измерительное устройство отметило 10 000 *имп/мин,* если за предел чувствительности принять трехкратную величину фона. Если величина фона в 2 раза больше, то и активность нанесенного образца необходимо увеличить в 2 раза. Из этого видно, насколько важно предохранять измерительную аппаратуру от радиоактивного загрязнения и от искажающего влияния источников с большой активностью.

Распределение радиоактивных веществ на хроматограмме можно установить в основном двумя способами: *авторадиохроматографией и радиометрией.*

Авторадиохроматография основана на действии ионизирующего излучения на фотографический материал. Авторадиохроматографию осуществляют, возможно плотнее прижимая радиохроматограмму к чувствительной рентгеновской пленке при помощи фотографической рамки или мешочка с песком. Хороший контакт с пленкой особенно важен в случае мягких бета-источников (например, C^{14}, S^{35}), так как воздушная прослойка между хроматограммой и пленкой заметно ослабила бы их излучение, что привело бы к искажению результатов. Для трития обычный вариант авторадиохроматографии неприменим, так как длина пробега его бета-частиц с максимальной энергией 14 *Кэв* равна только 4 *мк.* Хорошие результаты можно получить при применении *сцинтилляционной авторадиографии* [83]. Хроматограмму после проявления и высушивания прикрепляют, например, к использованной рентгеновской пленке, помещают в плоский сосуд с хорошо герметизирующей крышкой, заливают сцинтилляционной жидкостью, например раствором *п*-терфенила в толуоле, не содержащем серы (3 *г/л*), и покрывают медицинской рентгеновской пленкой; при этом обращают внимание на то, чтобы между пленкой и бумагой не образовалось пузырей. Энергия бета-излучения радиохроматограммы превращается сцинтиллятором в *световую энергию,* которая вызывает почернение фотопленки.

Длина пробега мягкого бета-излучения трития в фотографической эмульсии очень мала. В эмульсии, плотность которой 3,5, уменьшение потока бета-частиц трития на 1% достигается уже слоем толщины 0,8 *мк* [71]. Если одна бета-частица трития активирует только одно зерно бромистого серебра, что является достаточно редким явлением, то остальные активированные зерна бромистого серебра будут находиться на расстояниях менее 1 *мк*, что объясняет высокую разрешающую способность авторадиохроматографии с применением трития.

Продолжительность экспозиции зависит как от чувствительности пленки, так и от энергии и количества излучения, проникающего от хроматограммы к пленке. Поскольку эти зависимости сложны [32], целесообразно определять время *выдержки* для данной пленки и данного радиоизотопа опытным путем, при помощи хроматограммы стандартного образца. Для предварительной ориентировки могут служить некоторые литературные данные.

Для достаточного почернения необходимо $2\cdot10^6$—$1{,}2\cdot10^8$ распадов C^{14} на 1 *см*^{2} [46, 31]. Для I^{131} приводится величина $2{,}6\cdot10^7$ [35], для P^{32}—$7\cdot10^6$ [35] и для Br^{82}—10^9 [86]. Приближенные величины [62] для других радиоизотопов можно вычислить по уравнению:

$$N_e=\frac{(\mu c)_0\cdot 3{,}7\cdot 10^4\,(1-e^{-\lambda t})}{\lambda}\,, \qquad (13)$$

где N_e —число необходимых электронов на 1 *см*^{2}; $(\mu c)_0$ —число микрокюри, λ— постоянная распада, t — время в секундах.

Авторадиограммы можно также рассчитать количественно, используя *фотометрическое определение почернения* и сравнивая его со стандартами [67]. Авторадиография предназначена главным образом для простого обнаружения радиоактивных веществ на хроматограммах и совместно с радиометрическими методами служит для установления однородности и идентичности изучаемых веществ.

Более точный, чувствительный и быстрый расчет хроматограмм возможен при использовании *радиометрических методов*, которые проводятся обычно при помощи счетчиков Гейгера — Мюллера с соответствующей толщиной окошка (для C^{14} и S^{35} не более 4 *мг/см*^{2}); для очень мягких бета-излучателей используются также *жидкие сцинтилляторы* [78] или *проточные счетчики* [61]. В простейшем случае хроматограмму разрезают на полоски, которые одну за другой в одинаковых условиях промеряют счетчиком Гейгера — Мюллера и по результатам измерений строят график. Этот метод достаточно точен и для мягких бета-излучателей C^{14} и S^{35} [65, 85]. При расчете большого числа хроматограмм целесообразно под измерительной трубкой поместить металлическую *диафрагму* со щелью размерами 3×10 *мм*, под которую вручную подвигается часть хроматограммы, соответствующая ширине щели. Дальнейшая экономия времени достигается *автоматизацией передвижения хроматограммы* и регистрации измеренных величин. Для этой цели был сконструирован ряд приспособлений; они описаны Хайсом [48]. В этих приборах, которые в последнее время поступили в продажу, хроматограмма перемещается непрерывно или скачками под одним счетчиком или между двумя счетчиками; при этом измеряемая поверхность хроматограммы ограничена щелью в металлической диафрагме. Регистрируется частота импульсов или, наоборот, время, необходимое для получения выбранного числа импульсов.

Запись распределения активности на хроматограмме используют для *качественных и количественных расчетов*. Число максимумов соответствует числу компонентов хроматографируемой смеси, содержащих радиоизотоп.

Чистота меченого соединения доказывается обнаружением только одного максимума в различных хроматографических системах. *Величина площади, ограничиваемой кривой графика,* соответствует *величине активности* соответствующих веществ. Непосредственно из графика можно определить *соотношение активностей* отдельных компонентов. Если известна общая активность нанесенного образца или применен стандарт, то можно определить и абсолютную активность отдельных компонентов.

Робертс и сотрудники [64] определяли удельную активность отдельных сахаров путем количественного расчета радиохроматограммы смеси сахаров-C^{14} с известной общей активностью по уравнеиию

$$X = \frac{P_c C}{P_t V}, \tag{14}$$

где X — удельная активность отдельных сахаров в мкюри на 1 *мл*; P_c — площадь, ограничиваемая кривой данного сахара, P_t — сумма всех площадей на графике, C — общая активность хроматографируемого образца смеси в мкюри; V — объем раствора, нанесеиного на старт в миллилитрах. В этой же работе описано определение удельной активности некоторых сахаров сравнением со стандартом; при этом линейная зависимость наблюдается не только для площадей пиков, но и для их высот. В обоих случаях ошибка измерений не превышает 3%.

Величину площадей определяют *планиметрированием* или *взвешиванием*. Точность этих методов зависит от качества разделения компонентов. Разделение компонентов смеси считается полным, если активность между максимумами падает до уровня фона. Точность подобных измерений можно увеличить, изменяя величину общей нанесенной активности, *чувствительность* и *временны́е постоянные детектора.*

Для очень малых количеств радиоизотопов при недостаточной чувствительности регистрируемые кривые, хотя и имеют правильную форму, но ограничивают слишком малые площади, что приводит к значительной ошибке при планиметрировании. При увеличении чувствительности и уменьшении временно́й постоянной увеличивается ошибка планиметрирования из-за неправильной формы кривой. При использовании активностей свыше 10^3 *имп/мин* необходимо вводить поправку на инерционность прибора, которая у счетчика Гейгера — Мюллера для 10^3 *имп/мин* составляет 1%, для 10^4 *имп/мин* — около 5% и при дальнейшем увеличении числа импульсов быстро увеличивается. С этой точки зрения для количественного расчета радиохроматограмм целесообразно наносить активности, дающие 1000—2000 *имп/мин*, которым при правильном выборе чувствительности и временно́й постоянной детектора соответствуют кривые правильной формы с достаточно большой площадью.

Ошибка определения уменьшается при повторных промерах хроматограммы и вычислении среднего результата. Этим способом были количественно рассчитаны активности порядка 10^{-4} *мккюри* радиоуглерода [64] и 10^{-3} *мккюри* трития [61]. Вагнер и сотрудники [77] опубликовали расчеты, на основании которых после измерения активности с обеих сторон хроматографической бумаги, содержащей образец C^{14} или S^{35}, можно определить *абсолютную активность* образца с погрешностью, не превышающей 10%.

5.4. Авторадиолиз

При работе с материалами, обладающими высокой удельной активностью или при длительном хранении меченых соединений, часто наблюдается *расщепление, полимеризация и изомеризация* органических соединений под влиянием ионизирующего излучения. Все виды ионизирующего излучения вызывают различные химические эффекты преимущественно посредством *вторичных электронов,* которые возбуждают и ионизируют молекулы

облучаемого вещества. Энергия возбужденного и ионизированного состояний может превращаться в колебательную и вращательную энергии, а также может быть поглощена другими молекулами и последующим излучением квантов более низких энергий. Возбужденные молекулы могут полимеризоваться или распадаться на фрагменты; эти последние могут реагировать между собой, с возбужденными молекулами или же распадаться дальше [73].

Для выражения *степени радиационных превращений* используют величину *G* (—*M*), представляющую собой число молекул данного вещества. которые претерпевают необратимые изменения при поглощении 100 *эв* ионизирующего излучения. В табл. 69 приведен список *известных и рассчитанных величин G* для различных типов органических соединений. Большинство веществ имеет *G* (—*M*) около 5—10.

Таблица 69

Величины G для различных групп соединений [73]

Соединения	G (—M)	Выход	Тип превращений
Насыщенные углеводороды	6—9	H_2—1—7	Распад, димеризация
Ненасыщенные углеводороды	14—20 000	H_2—1	Полимеризация
Ароматические углеводороды		H_2—0,3	»
Спирты	4—12	H_2—1—3	Распад, димеризация
Простые эфиры	7 [a]	H_2—2—3	То же
Кетоны	7 [a]	H_2—1—5 CO—1—3	Распад с выделением CO
Карбоновые кислоты	5 [a]	H_2—1 CO_2—1—4 CO—0,1—0,5	
Сложные эфиры	4 [a]	H_2—2—3	Распад на сложноэфирные группы
Органические галогенпроизводные	4	HX или 1/2 X_2 H_2—2—5	
Четвертичные аммониевые соли	5—2000		Амины и альдегиды
Аминокислоты	3—9		Аммиак, амины, углекислый газ

[a] Рассчитанные величины. Экспериментальные данные отсутствуют.

В табл. 69 указан также тип превращений и выход продуктов распада, возникающих при поглощении 100 *эв* излучения [например, *G* (—H_2)]. Данные получены при облучении в вакууме; отрицательные проявления радиолиза в обычной практике будут еще больше, поскольку кислород, имеющий доступ к препаратам, легко реагирует со свободными радикалами. Весьма устойчивы к авторадиолизу ароматические соединения. Внутренняя термическая устойчивость этих веществ и возможность переноса энергии приводят к рассеиванию энергии, прежде чем произойдут химические превращения. Весьма неустойчивы ненасыщенные углеводороды.

Авторадиолиз меченых органических соединений прямо пропорционален *дозе самооблучения*, которая выражается в *радах*. Для соединений, меченных мягкими бета-излучателями (H^3, C^{14}, S^{35}), эту дозу можно вычислить

при условии, если геометрические размеры образца достаточно велики по сравнению с длиной пробега бета-частиц.

$$\text{Доза облучения } (рад) = \frac{N\bar{E}\,(1{,}602 \cdot 10^{-12}\ эрг/эв)}{100V}, \qquad (15)$$

где N — число частиц; $\bar{E}$ — средняя энергия частиц в электрон-вольтах; V — вес в граммах. Значения $\bar{E}$: для C^{14} — $4{,}5 \cdot 10^4$ *эв*, для H^3 — $5{,}7 \cdot 10^3$ *эв*, для S^{35} — $5 \cdot 10^4$ *эв* и для P^{32} — $6{,}9 \cdot 10^5$ *эв*.

Таблица 70

Величины самооблучения для некоторых теоретических меченых соединений [73]

Удельная активность	*рад/сутки*			*рад/год*		
	C^{14}	H^3	P^{32}	C^{14}	H^3	P^{32}
1 *мккюри/мг*	$2{,}3 \cdot 10^3$	$2{,}9 \cdot 10^2$	$3{,}5 \cdot 10^4$	$8{,}3 \cdot 10^5$	$1{,}1 \cdot 10^5$	$7 \cdot 10^5$
10 *мккюри/мг*	$2{,}3 \cdot 10^4$	$2{,}9 \cdot 10^3$	$3{,}5 \cdot 10^5$	$8{,}3 \cdot 10^6$	$1{,}1 \cdot 10^6$	$7 \cdot 10^6$
100 *мккюри/мг*	$2{,}3 \cdot 10^5$	$2{,}9 \cdot 10^4$	$3{,}5 \cdot 10^6$	$8{,}3 \cdot 10^7$	$1{,}1 \cdot 10^7$	$7 \cdot 10^7$
1 *мкюри/мг*	$2{,}3 \cdot 10^6$	$2{,}9 \cdot 10^5$	$3{,}5 \cdot 10^7$	$8{,}3 \cdot 10^8$	$1{,}1 \cdot 10^8$	$7 \cdot 10^8$
1 *мкюри/ммоль* [a]	$1{,}8 \cdot 10^4$	$2{,}3 \cdot 10^3$	$2{,}9 \cdot 10^5$	$6{,}9 \cdot 10^6$	$8{,}3 \cdot 10^5$	$6 \cdot 10^6$

[a] Для соединений с молекулярным весом 125.

Этот расчет нельзя использовать для гамма-излучателя, поскольку большая часть энергии излучения проходит мимо образца. В табл. 70 приведены вычисленные дозы самооблучения для теоретических соединений, меченных C^{14}, H^3, P^{32} и обладающих удельной активностью порядка 1 *мккюри/мг* — 1 *мкюри/мг*.

Таблица 71

Распад органических соединений (%) как функция дозы облучения и величин $G(-M)$ [73]

Доза излучения	$G(-M) = 5$	$G(-M) = 10$	$G(-M) = 20$
10^6	0,06	0,12	0,24
10^7	0,59	1,19	2,38
10^8	5,80	11,30	21,40
10^9	45,80	70,20	90,90

В табл. 71 приведена степень распада органических соединений (в процентах) *как функция дозы облучения и величины* $G(-M)$.

Сопоставляя данные табл. 65—67, можно определить вероятность присутствия образующейся в результате радиолиза примеси в меченом органическом соединении.

Предположим, что меченная радиоуглеродом аминокислота с удельной активностью 1 *мкюри/ммоль* подвергалась в течение года самооблучению (табл. 70) $6{,}9 \cdot 10^6$ *рад*. Такой дозе самооблучения и принятой максимальной величине $G(-M)$ в табл. 71 соответствует 1,19% разложившегося вещества; таким образом, необходимо очистить меченое соединение.

Обычно соединение, меченное радиоуглеродом, с удельной активностью 1 *мкюри/ммоль* или соединение, меченное тритием, с активностью 10 *мкюри/ммоль*, хранившееся больше года, содержит радиоактивные примеси, и перед использованием его необходимо очищать. Для уменьшения

саморазложения меченых соединений Тольберт [73] рекомендует следующие меры:

1) *растворить* соединение в бензоле или другом ароматическом соединении, инертном сложном эфире, альдегиде, ацетоне или другом растворителе, не содержащем двойных связей. Вода для этих целей непригодна, так как под действием излучения образуются долгоживущие реакционноспособные продукты, например H_2O_2 или HO_2, легко разрушающие растворенное соединение;

2) *адсорбировать* органическое соединение очень тонким или мономолекулярным слоем на твердом носителе, который поглощает бóльшую часть излучения. Для этих целей пригодны, например, хроматографическая бумага, иониты или обожженная глина.

3) *превратить* меченое соединение в более устойчивое производное, например иодид, бензоат, фенолят или ацетат.

4) *сохранять* меченое соединение в холодильнике и под вакуумом, поскольку величина $G(-M)$ обычно уменьшается с понижением температуры и возрастает в присутствии кислорода.

6. СИНТЕЗЫ

Бóльшая часть меченых соединений, особенно простого строения, была получена *синтетически*. Из известных синтезов для этих целей выбирают те, которые при простом и безопасном выполнении дают очень чистые или по крайней мере легко изолируемые продукты с высоким выходом. Большое внимание уделяют выбору *оптимальных условий реакции*, соответствующих методов и реактивов. Тщательно разработана и *экспериментальная техника* работы с небольшими количествами опасных для здоровья и дорогостоящих веществ. Изотоп вводят в синтез на возможно более поздней стадии; в тех случаях, когда это возможно, реакцию проводят *без выделения промежуточных продуктов. Маточные растворы и остатки* анализируют и перерабатывают повторно. Бóльшую часть вещества, содержащегося в маточном растворе, можно выделить, добавляя в насыщенный при более высокой температуре раствор соответствующее неактивное вещество, которое в маточном растворе будет равномерно перемешано с активным веществом. При пятикратном разбавлении доля неактивного носителя в потерях в маточном растворе при последующей кристаллизации составит $^4/_5$. Таким образом, из маточного раствора можно извлечь дополнительно $^4/_5$ первоначально имевшейся в маточном растворе активности; однако при этом удельная активность уменьшится в 5 раз. В некоторых случаях реакцию преднамеренно проводят с высокой удельной активностью; добавление на определенной стадии очень чистого *неактивного носителя* позволяет увеличить химический выход и химическую чистоту продукта. Уровень *молярных удельных активностей* продуктов реакции соответствует удельным активностям исходных веществ и может достигать значительных величин. Большая часть синтезов проводилась с радиоуглеродом и изотопами водорода; некоторые типичные случаи будут приведены ниже. Замечательный обзор большинства методов имеется в монографии Меррея и Уильямса [14] и включает синтезы меченых различными изотопами кислот и их производных, аминов, альдегидов, кетонов, простых эфиров, гетероциклических соединений, углеводородов, спиртов, ониевых соединений, сахаров и их производных, стероидов, витаминов и других веществ. Эта книга дает полное представление о синтезах соединений, меченных C^{14}, S^{35}, H^3, P^{32} и радиогалогенами. Это

неиссякаемый источник примеров, которые можно использовать для разработки методов синтеза других типов меченых соединений; книга содержит также обширные данные по методикам и аппаратуре.

6.1. Синтезы с радиоуглеродом

Основное соединение $BaC^{14}O_3$ предварительно превращают в три *ключевые вещества*, служащие исходными материалами: *двуокись углерода*-C^{14}, *цианистый калий*-C^{14} и *ацетилен*-1,2-C^{14}. За прошедшие 20 лет были приложены большие усилия для разработки наиболее экономических способов превращения этих веществ в остальные соединения радиоуглерода. Большим успехом была разработка синтезов основных членов различных гомологических рядов в *вакуумных системах*, основные типы которых рассмотрены на стр. 664. Предложенные методы имеют *общий характер* и предназначены для приготовления многочисленных групп аналогичных соединений. Обзоры методов синтеза приведены в нескольких обширных монографиях [5, 14, 24, 28]. В этом разделе на примере синтеза *меченых карбоновых кислот* будут описаны только некоторые типичные методы лабораторной техники синтеза меченых органических соединений и богатые возможности их специфической метки.

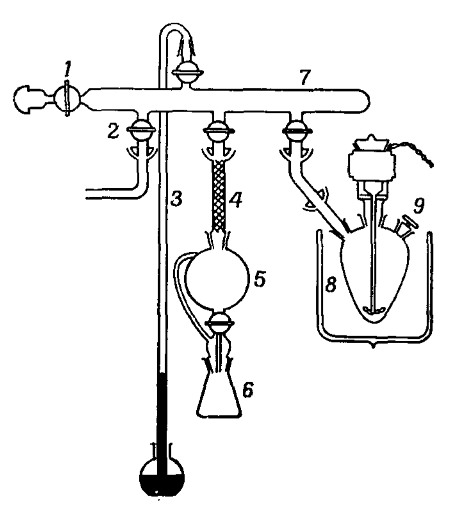


Рис. 597. Аппаратура для синтеза меченых карбоновых кислот [5].

Чаще всего для синтеза меченых карбоновых кислот используют реакцию $C^{14}O_2$ с соответствующим *реактивом Гриньяра*:

$$RMgX + C^{14}O_2 \longrightarrow RC^{14}OOMgX + H_2O \xrightarrow{H^+} RC^{14}OOH + Mg^{2+} + X^-.$$

Реакцию проводят в вакуумной аппаратуре (рис. 597). Ниже описан синтез *уксусной*-1-C^{14} *кислоты* [5] — классический пример органического синтеза в вакуумных системах.

Гребенка *7* присоединена к высоковакуумной системе и имеет отводы для присоединения реакционного сосуда *8*, генератора углекислого газа *5* и *6* и манометра *3*, а также подвод азота *2*. Карбонизационный сосуд *8* с вибромешалкой имеет грушевидную форму для того, чтобы можно было вымораживать реактив Гриньяра, не опасаясь за целость сосуда. Генератор углекислого газа состоит из колбы Эрленмейера для карбоната бария и воронки с серной кислотой *5*. Колбу Эрленмейера используют для распределения карбоната бария возможно более тонким слоем для обеспечения хорошего контакта с серной кислотой. Если количество углекислого бария настолько велико, что он занимает больше $^1/_5$ объема колбы, то используют большую круглодонную колбу, так как колба Эрленмейера большого размера при вакуумировании может лопнуть. Осушительная трубка *4* помещена между генератором и гребенкой *7*. Манометр *3* представляет собой обычный открытый ртутный манометр.

В колбу *6* помещают 3,535 *г* (17,9 *ммоля*) карбоната бария-C^{14}, в воронку *5* — 25 *мл* концентрированной серной кислоты (5—8 *мл* на 1 *г* карбоната бария); собирают генератор углекислого газа и присоединяют его к линии. Систему эвакуируют до давления 0,1 *мк*, перекрывают краном *1* и испытывают на герметичность. Затем через кран *2* в систему подают азот до достижения атмосферного давления. Избыток

азота выделяется через манометр. Удаляют пробку *9* и в колбу *8* наливают пипеткой, промытой азотом, 40 *мл* (25,6 *моля*) 0,64 *M* раствора метилмагнийиодяда. Раствор набирают в пипетку при помощи шприца.

Реактив Гриньяра разбавляют 25 *мл* сухого эфира и быстро закрывают отверстие *9*. Закрывают кран *2*, а реакционную колбу *8* охлаждают жидким азотом. Затем на мгновение открывают кран *1*, для того чтобы удалить азот и предотвратить его захват замерзающим раствором. Кран закрывают, как только эфир начнет кипеть. Когда

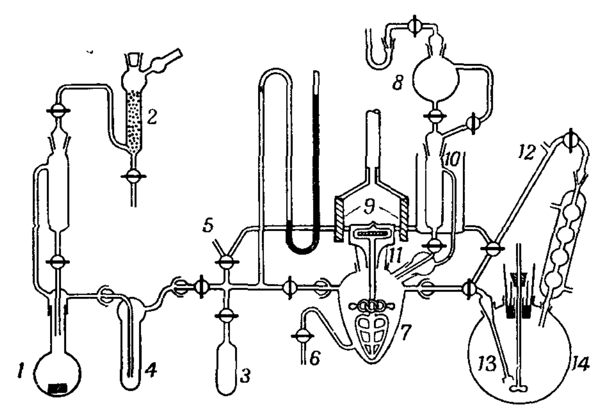


Рис. 598. Аппаратура для работы с литийалкилами [5].

содержимое колбы затвердеет, снова открывают кран *1* и систему откачивают до давления 0,1 *мк*. Затем кран *1* закрывают и баню с жидким азотом заменяют баней с температурой —20°. Как только будет достигнуто температурное равновесие между содержимым колбы и баней, включают мешалку и начинают по каплям прибавлять серную кислоту к карбонату бария. Сначала кислоту приливают медленно, чтобы бурное выделение газа не привело к уносу частиц карбоната бария. Затем добавляют остальное количество кислоты с таким расчетом, чтобы давление в системе не превысило 50 *см*. Когда первоначальное выделение газа уменьшится, колбу *6* нагревают на небольшом пламени для того, чтобы растворился весь сульфат бария и прошла реакция с остатками карбоната бария; нагревание служит также для удаления следов газа из кислоты. Давление устанавливается через 5—15 *мин*. При понижении давления углекислого газа до величины, близкой давлению паров эфира, колбу *8* снова погружают в жидкий азот, чтобы заполнить ее оставшимся углекислым газом. Кран закрывают, колбу опять нагревают до —20° и содержимое колбы перемешивают в течение 10 *мин*. Затем в систему впускают азот и добавляют 10 *мл* серной кислоты для гидролиза продукта реакции. В колбу *8* вносят 30%-ный избыток сульфата серебра и смесь перемешивают в течение 5 *мин*; при этом колба постоянно находится в охлаждающей бане. Затем колбу *8* отсоединяют от линии и эфир отгоняют на фракционной колонке. Уксусную кислоту выделяют перегонкой с водяным паром и дистиллят нейтрализуют титрованным раствором едкого натра. Выход в расчете на количество израсходованной щелочи составляет 89—94%. После фильтрования и упаривания раствора получают чистый ацетат натрия. Его вес очень точно совпадает с величиной, рассчитанной по данным титрования. Этим способом было приготовлено более 60 различных карбоновых кислот, меченных по карбоксильной группе, с радиохимическим выходом 70—80% [14].

Иногда для реакции с $C^{14}O_2$ целесообразно использовать литийорганические соединения, как, например, при синтезе *п*-аминобензойной кислоты, меченной в карбоксиле. Реакцию проводят в аппаратуре для работы с литийалкилами (рис. 598)

$$Li\text{-}C_6H_4\text{-}NLi_2 + \overset{*}{C}O_2 \longrightarrow \overset{*}{C}OOLi\text{-}C_6H_4\text{-}NLi_2 \xrightarrow{H^+} \overset{*}{C}OOH\text{-}C_6H_4\text{-}NH_2 + Li \quad [59]$$

В колбе *14* в атмосфере азота приготовляют раствор бутиллития; его концентрацию определяют двойным титрованием. Углекислый газ получают в колбе *1*, очищают, пропуская через промывную склянку *4*, охлажденную до —80°, и переводят в емкость *3*. Требуемый объем бутиллития передавливают азотом в калиброванный реакционный сосуд *7* через фильтр из стекловаты *13*. Трубка *10*, которую можно охлаждать сухим льдом, содержит эфирный раствор галогенидов; после внесения этого раствора в сосуд *7* образовавшийся литийалкил промывают безводным эфиром, который хранится в сосуде *8* над металлическим натрием; эфир под азотом выпускают через сифон *6* в эвакуированный сосуд, погруженный в охлаждающую смесь. (Сухой литийалкил при соприкосновении с воздухом воспламеняется.) Смесь перемешивают закрытой магнитной мешалкой *11*, два внешних стержневидных магнита *9* которой вращаются мотором. Неабсорбированную или выделившуюся при окислении реакционной смеси двуокись углерода вымораживают в сосуде *3*, а затем потоком азота подают в колонку *2* со щелочью. Реакционная система соединена с вакуумным насосом в точке *5*; чистый азот можно ввести в точке *12*. В перемешиваемый раствор 23,8 *ммоля* *н*-бутиллития в 29 *мл* эфира прибавляют в течение 5 *мин* 4,74 *ммоля* высушениого в вакууме *п*-броманилина, растворенного в 8 *мл* эфира. Раствор по мере прибавления веществ охлаждают и перемешивают еще в течение 1,5 *час* после того, как начнет выделяться ярко-желтый осадок литийорганического соединения. Этот осадок появляется через 20—90 *мин* в зависимости от срока хранения образца *н*-бутиллития. Увеличение продолжительности реакции от 1 до 3 *час* не влияет на выход. Тонкий, быстро выпадающий осадок промывают безводным эфиром до тех пор, пока количество непрореагировавшего бутилллития не уменьшится до вычисленной величины 0,1%. Затем литийалкил суспендируют в эфире, систему откачивают и проводят карбонизацию при —80° с 1,029 *ммоля* радиоактивной двуокиси углерода. Реакционную смесь подкисляют 8 *мл* 6 н. раствора соляной кислоты и помещают в экстрактор Сокслета. В течение 4—8 *час* проводят непрерывную экстракцию эфиром; эфирный слой отбрасывают. Водный раствор подщелачивают едким кали и экстракцию повторяют. Затем водный раствор доводят до pH 3 и экстрагируют *п*-аминобензойную кислоту эфиром в течение 8—16 *час*. Отогнав эфир, получают неочищенную *п*-аминобензойную кислоту (т. пл. 184—185°) с выходом 32,8% в расчете на использованный карбонат бария или 48,2% в расчете на прореагировавшую двуокись углерода.

Проведение этих реакций в вакуумных системах имеет ряд преимуществ. Исключено неблагоприятное влияние влаги и кислорода воздуха; поглощение газа можно достаточно точно контролировать по манометру; низкая температура, при которой проводится реакция в вакууме, уменьшает образование побочных продуктов; радиоактивный газ в изолированной системе не представляет опасности для экспериментатора.

Третий, часто применяемый способ синтеза меченой карбоновой кислоты,— это *гидролиз* нитрила, образующегося при реакции алкилгалогенидов с цианистым калием. При использовании радиоактивного цианида и неактивного алкилгалогенида получают кислоту, меченную в карбоксильной группе; в противоположном случае получают кислоту, меченную в углеводородной цепи. Например, ацетат натрия-1-C^{14} был получен из иодистого метила и $KC^{14}N$ по уравнению [36]

$$CH_3I \xrightarrow{KC^{14}N} CH_3C^{14}N \xrightarrow{NaOH} CH_3C^{14}OONa,$$

а ацетат натрия-2-C^{14} — по уравнению [36]

$$C^{14}H_3I \xrightarrow{KCN} C^{14}H_3CN \xrightarrow{NaOH} C^{14}H_3COONa.$$

6.2. Синтезы с тритием

В некоторых случаях при помощи простой реакции можно специфически метить органическое соединение тритием; использование радиоизотопа без носителя дает возможность ввести в меченое соединение при применении 1 миллиатома трития 56 *кюри*. Однако такая высокая удельная активность нежелательна, так как вызывает заметный авторадиолиз. Обычно синтезируют специфически меченные тритием соединения с активностью порядка

нескольких кюри на 1 *ммоль* при помощи рассмотренных ниже реакций. Описанные типы реакций применимы как для трития, так и для дейтерия.

Типичным примером служит *восстановление ненасыщенных связей* или некоторых восстанавливающихся групп газообразным тритием с использованием катализаторов — платины, никеля и палладия. Для проведения этих реакций были предложены различные виды аппаратуры; наиболее

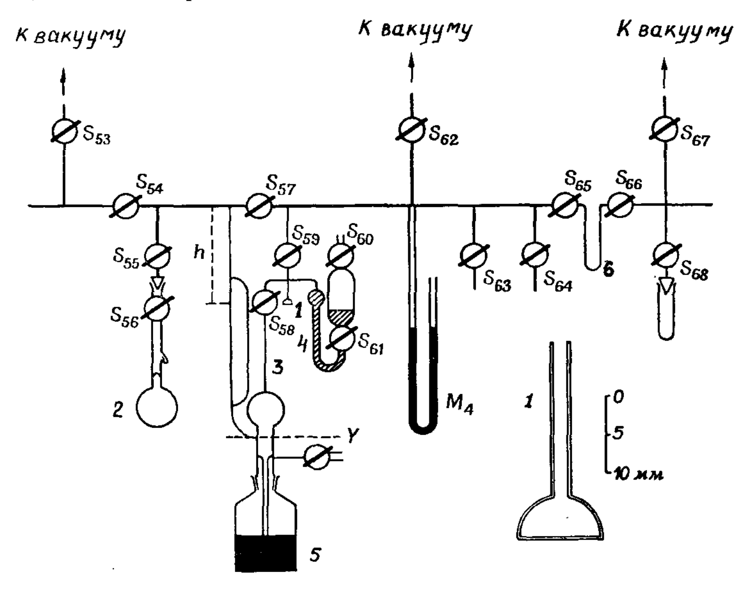


Рис. 599. Аппаратура для микрогидрирования ненасыщенных связей.

1 — реакционный сосуд; *2* — колба с тритием; *3* — калиброванная часть насоса Теплера; *4* — резервуар для ртути (для измерения емкости присоединенного прибора); *5* — насос Теплера; *6* — U-образная ловушка. *h* — максимально достижимый уровень ртути для сжатия газов над краном S_{58}; S_{54} — S_{68} — краны [45].

распространенный изображен на рис. 599. Например, в этой аппаратуре была получена *стеариновая кислота*-9,10-H_2^3 каталитическим гидрированием элаидиновой кислоты тритием [45]:

$$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH \xrightarrow[Pd]{H_2^*} CH_3(CH_2)_7CHH^*CHH^*(CH_2)_7COOH.$$

Реакционный сосуд *1*, содержащий 14,4 *мг* элаидиновой кислоты и 3,9 *мг* палладиевой черни, припаивают к аппаратуре. Всю систему осторожно откачивают и перегоняют 0,05 *мл* сухого диоксана. Затем отбирают 1,15 *мл* трития из колбы *2* в калиброванную часть *3* насоса Теплера и переводят в реакционный сосуд *1*, который постоянно охлаждают жидким воздухом; уровень ртути затем понижается до концов трубок, а водород в насосе выпускают через кран S_{58}. К концу реакции ртуть в емкости *4* поднимается до верхней части колбы. Реакционный сосуд отсоединяют от вакуумной системы и смесь экстрагируют эфиром. Катализатор отделяют центрифугированием, жидкость выпаривают досуха. Выход стеариновой кислоты-9,10-H_2^3 составляет 14,0 *мг* (97%).

Для введения изотопов водорода в молекулу органического соединения широко используют *меченый алюмогидрид лития*; применяют гидролиз неактивных соединений *меченой водой* или *соляной кислотой* и *декарбоксилирование* карбоновых кислот, когда изотоп водорода карбоксильной группы встает на место этой группы.

7. БИОСИНТЕЗЫ

При введении радиоактивного изотопа в виде простого химического соединения в живой организм образуются более сложные продукты, содержащие радиоактивный атом. *Биосинтетический способ* получения меченых соединений применяют в тех случаях, когда химический синтез этих веществ слишком сложен. Этот способ был использован для метки многих природных соединений, например белков, полисахаридов, нуклеиновых кислот, пуринов, пиримидинов, витаминов, гормонов, стероидов, алкалоидов, терпенов, карбоновых кислот, аминокислот, жиров и жирных кислот; из радиоизотопов чаще всего применяют C^{14}, S^{35} и P^{32}. Биосинтезы приводят обычно к *неспецифически меченным соединениям* с низким выходом требуемого продукта. Однако, если большая часть образующихся меченых соединений может быть использована для различных целей, то их биосинтез экономически выгоден.

Хорошим примером неспецифической метки соединений при биосинтезе служит *фотосинтетическое культивирование* водоросли *Chlorella vulgaris* в среде радиоактивной двуокиси углерода, дающее 40—60% начальной активности в форме неспецифически меченных α-аминокислот и 5—10% в форме жирных кислот [38, 40, 41, 52], а также небольшое количество меченых нуклеиновых кислот.

При биосинтезах часто происходит *изотопное разбавление*, приводящее к уменьшению удельной активности продукта. В тех случаях, когда подобное разбавление при использовании обычных исходных материалов слишком велико, работают с большой удельной активностью исходного вещества. Однако повышение активности ограничено чувствительностью используемого организма к высоким дозам ионизирующего излучения.

Для биосинтеза меченых органических соединений применяют различные типы организмов.

1. *Микробиологические методы* дают большей частью неспецифически меченные продукты. Так, например, аминокислоты, полученные при помощи выращенных в среде $C^{14}O_2$ бактерий *Rhodospirillium rubrum* мечены равномерно [70]. Описаны также микробиологические синтезы разных специфически меченных кислот из специфически меченных исходных веществ [38].

2. *Фотосинтез* с $C^{14}O_2$ при использовании *Chlorella vulgaris* дает с высокими выходами аминокислоты и жирные кислоты; меченые сахара синтезируются в *листьях бобов, свеклы или табака* [4], причем изотопное разбавление относительно невелико. Несмотря на очень низкие выходы, фотосинтез был применен для получения некоторых меченых сложных веществ, например колхицина, дигитоксина, морфина, никотина, пиретрина и вируса табачной мозаики [24].

3. Биосинтез меченых соединений проводили также на *животных*, (крысы, голуби, куры, кролики) или на изолированных тканях животных (яйцеводы кур, панкреатическая железа коров, кровь уток, срезы крысиной печени и т. д.). Работа с радиоизотопами на животных требует больших затрат и применяется лишь в совершенно необходимых случаях.

Биосинтезам меченых соединений с подробным описанием отдельных типичных случаев посвящены обзоры [5, 24, 28, 30]; *библиография* приведена в книге [22].

8. ОБМЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Наряду с синтетическими и биосинтетическими методами для приготовления меченых соединений применяют также *обменные реакции* между неактивным веществом и радиоизотопом, обычно находящимся в простом химическом соединении. Обмен неактивных атомов происходит при условиях, увеличивающих подвижность этих атомов. В обычных условиях радиоизотоп, вступающий в молекулу, оказывается стабильно связанным.

Практическое применение нашли обменные реакции для синтеза органических соединений, меченных изотопами водорода, S^{35} и радиогалогенами. Преимущества этого способа проявляются ярче всего при синтезе меченых веществ, получение которых синтетическими или биосинтетическими методами затруднено или невозможно. Выходы получаются высокие, чистота веществ в случае классических обменных реакций обычно выше, чем в химических синтезах, хотя при обменных реакциях нельзя забывать о возможности *изомеризации или перегруппировок*. Если в молекуле имеется несколько атомов обмениваемого элемента, то *специфически меченные соединения* можно получить только в ограниченном числе случаев. Обычно получают неспецифически меченные соединения, что, однако, во многих случаях не является недостатком. Большое внимание необходимо уделять *стабильности связи* радиоизотопа в молекуле меченого вещества в условиях применения. Определенный недостаток этого метода состоит в том, что атомы, замененные в мягких условиях, в условиях применения также легко будут потеряны; при жестких условиях замены могут происходить различные побочные реакции или распад молекулы, предназначенной для получения меченого соединения.

8.1. Обмен трития

Обменные реакции — это *обратимые химические реакции* с вполне определенной кинетикой и константой равновесия. Подвижность отдельных атомов водорода в молекуле органического соединения зависит от характера связи.

Для синтеза меченых соединений практически неприменимы атомы водорода, соединенные с кислородом, серой и азотом, так как обмен в этих случаях проходит быстро в обоих направлениях в мягких условиях, т. е. не имеет смысла метить соединения тритием в группах —COOH, —OH, —SH, $—NH_2$, =NH и т. д., поскольку, например, уже при соприкосновении с водой радиоизотоп очень быстро будет замещен протием. Более стабильным и поэтому более пригодным для приготовления меченых соединений является водород, связанный с углеродом.

Прочность связи C — H зависит от строения остальной части молекулы. К подвижным связям относятся связи C — H в енолизируемых кетонах, связи активных водородов в метиленовых группах малоновых кислот; стабильные связи имеются в алифатических и ароматических углеводородах. Для обменных реакций тритий используют в виде *окиси трития или газа*: активность 1 *ммоля* этих веществ составляет около 56 *кюри*. Для синтеза соединений, меченных тритием, целесообразно использовать богатый экспериментальный материал по дейтерированию различных соединений, причем часто аналогичные реакции обмена с тритием позволяют получать продукт с более высоким выходом.

Для ускорения обмена *увеличивают температуру* или применяют *катализ основаниями, кислотами и металлами* *. *Кислотный катализ* проводят чаще всего концентрированной серной кислотой и концентрированной соляной кислотой и применяют его для синтеза меченых аминокислот, эфиров, фенолов, некоторых аминов и гетероциклических соединений [14].

Катализ металлами широко применяют при синтезе меченых спиртов, алканов, алкинов, алкенов, аминов, ароматических углеводородов, гетероциклических соединений, стероидов и жирных кислот [14]. Чаще всего

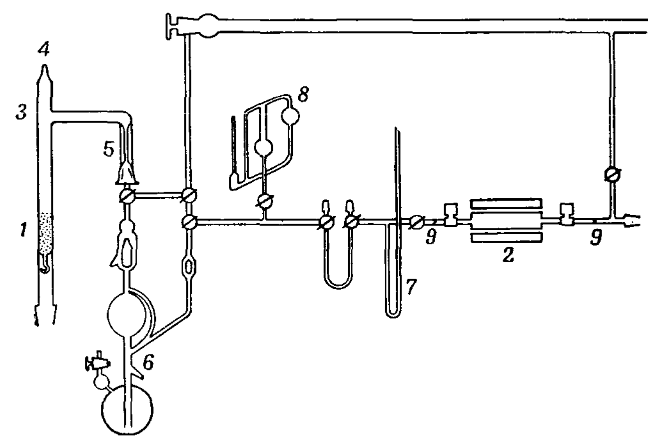


Рис. 600. Аппаратура для работы с газообразным тритием (метод Вильцбаха).

1 — порошкообразный или жидкий образец; 2 — тритид урана, печь; 3 — реакционный сосуд; 4 — сужение заплавлено; 5 — капилляр; 6 — насос Теплера; 7 — манометр; 8 — поворотный манометр Мак-леода; 9 — шлифы стекло — металл [20].

используют *платиновый катализатор Адамса, платиновую чернь*, PtO_2, *пленки палладия или никеля.*

Проведение каталитических реакций несложно. Поскольку катализ металлами весьма эффективен и сопровождается лишь небольшой деструкцией, этот метод пригоден для синтеза большого числа меченых соединений различных типов, причем часто можно достигнуть бóльших величин удельных активностей, чем в методе Вильцбаха [84]. Обменной реакцией с окисью трития на платиновом катализаторе были синтезированы меченые стероиды, пурины, пиримидины и нуклеотиды.

К обменным реакциям относится и широко используемый метод Вильцбаха метки органических соединений *газообразным тритием*. Выполнение этой реакции относительно несложно: вещество, которое необходимо пометить, в виде газа, пленки жидкости или тонкого слоя порошка подвергают в течение нескольких дней действию нескольких кюри чистого газообразного трития при комнатной температуре и слегка пониженном давлении. Тритий в этом случае служит не только источником изотопа, но своим излучением одновременно вызывает ионизацию и возбуждение молекул, что приводит к замещению водорода на тритий. Вильцбах для этих целей сконструировал относительно простую аппаратуру, изображенную на рис. 600.

* Щелочной катализ проводят обычно едким натром; его чаще всего применяют для синтеза меченых кислот, альдегидов, кетонов, алкилгалогенидов, сложных эфиров, нитропроизводных, ониевых соединений, некоторых аминов и ароматических углеводородов [14].

0,1—1 *г* тонкоразмолотого твердого вещества или жидкости помещают в реакционный сосуд объемом около 6 *мл* через сужение, которое потом запаивают. Летучие вещества перегоняют в реакционный сосуд из вакуумной системы. Аппаратуру присоединяют к насосу Теплера, при помощи которого в вакуумированный реакционный сосуд перекачивают несколько миллилитров трития из емкости, присоединенной к U-образной трубке. Для хранения трития внутри системы применяют *тритид урана*, выделяющий тритий при нагревании до 450° [76]. Водород перекачивают насосом Теплера следующим образом: ртуть подводят к капилляру реакционного сосуда, затем капилляр отпаивают приблизительно на расстоянии 1 *см* над уровнем ртути. Тритий используется более чем на 90%, присутствие образующегося в результате распада трития He^3 не является существенным. Перед повторным использованием тритий необходимо очистить, например, адсорбцией на уране.

Так как бета-частицы могут проникнуть только через слой вещества весом 0,3 *мг/см*^{2}, для максимального использования излучения важно получить как можно большую *поверхность контакта* между газом и органическим соединением. Твердые вещества тщательно растирают в порошок и распределяют по стенкам сосуда в виде слоя, толщина которого в оптимальном случае должна быть около 10 *мк*. При метке жидкостей реакционный сосуд после отсоединения от вакуумной системы помещают в трясучку. Доля трития, поглощенного каким-либо соединением в единицу времени, уменьшается при увеличении молекулярного веса и сложности молекулы. Достигаемые удельные активности при использовании 90% трития имеют порядок десятков мкюри на 1 *г* и сильно зависят от вида соединения. Например, в случае мепробамата (2-метил-2-пропилпропандиол-1,3-дикарбамата) продукт обладал высокой удельной активностью (300 *мкюри/г*), в то время как *н*-гептан, полученный этим методом, имел удельную активность только 1,3 *мкюри/г* [26]. Тритий замещает водород в различных связях в разных отношениях. Например, в метильной группе толуола отношение трития к водороду меньше $^1/_{10}$ того же отношения в бензольном ядре.

Поскольку 1 *кюри* трития за один день выделяет при своем распаде значительную энергию $1{,}8 \cdot 10^{19}$ *эв*, может произойти *радиационное повреждение*, разрушение облучаемого вещества. В зависимости от чувствительности соединения возможны *полимеризация*, *расщепление*, *изомеризация*, *гидрирование или дегидрирование* и т. д. Радиоактивные примеси, образующиеся в небольшом количестве, обладают значительными удельными активностями; таким образом, обычно после нескольких дней облучения (этот период зависит от степени радиолиза) большая часть активности неочищенного продукта будет содержаться в этих примесях.

По окончании облучения реакционный сосуд снова присоединяют к вакуумной системе, затем разбивают запаянный капилляр, и тритий переходит в запасную емкость; его можно также адсорбировать ураном или же превратить в воду, пропустив над окисью меди. Большая часть активности продукта связана лабильно; она удаляется обычно действием большого количества воды, спирта или другого растворителя с подвижным водородом; по возможности лабилизацию ускоряют добавлением щелочи. Главная проблема и наиболее трудоемкая часть метода Вильцбаха состоит в отделении высокоактивных продуктов радиолиза. *Отделение загрязнений* с сильно различающимися молекулярными весами, образовавшихся в результате распада или полимеризации, несколько проще, чем отделение продуктов гидрирования, рацемизации или изомеризации, которые лишь незначительно отличаются по строению от исходного вещества. В этих случаях необходимо использовать многократную очистку. Твердые вещества можно очистить перекристаллизацией из нескольких растворителей различной полярности, комбинируя перекристаллизацию с обработкой активным углем. Эффектив-

ными являются также хроматографические методы и противоточная экстракция. Очистку необходимо продолжать до тех пор, пока не будет достигнута постоянная удельная активность и хроматографическая однородность продукта, т. е. когда возможность присутствия радиоактивных примесей будет незначительной.

Большее радиационное расщепление (на два или даже на четыре порядка) обнаружено при синтезе меченых соединений с использованием метода *отдачи атомов* трития или радиоуглерода, приготовленных при помощи ядерных реакций; высокая кинетическая энергия атомов отдачи выделяется в присутствии чистого органического вещества [87]. При этом источником медленных нейтронов служит *ядерный реактор* (удельные активности достигают порядка микрокюри на 1 *г*). Описанный метод по вышеуказанным причинам применялся лишь изредка и был вытеснен *методом Вильцбаха.*

В последнее время изучался вопрос об ускорении замещения тритием под действием *ультрафиолетового света* [53], *излучения* Co^{60} [51] *и электрического разряда* [51, 39, 43, 49]. Введение внешней энергии в систему поддерживает *ионизацию и возбуждение* молекул органического соединения и газообразного трития. Эти модификации метода Вильцбаха увеличивают степень поглощения трития в единицу времени и позволяют применять меньшие активности трития. Однако доля активности, поглощенной побочными продуктами, значительно больше и очистка меченых соединений затруднена [39, 57а].

8.2. Обмен серы

Органически связанная сера для синтеза меченых соединений достаточно подвижна главным образом в связи C=S или C—SH, способной к таутомерному превращению в связь C=S. Скорость обмена сильно зависит от структуры молекулы, а именно от степени поляризации связи C=S.

Так, например, для достижения 50% обмена при повышенной температуре (до 150°) с элементарной серой S^{35} в C = S-связях ксантогенатов, диэтилдитиокарбаматов, тиомочевины и ее производных, меркаптобензтиазола, его производных и аналогов, сернистого аналога кетона Михлера [24], тиопуринов и их производных, тиоурацилов, тиосемикарбазонов, дитиооксамидов [25] было необходимо от 6 *мин* до 29 *час*.

Бродский и сотрудники [4] предложили следующий механизм обмена серы, предполагающий промежуточное присоединение полисульфидной цепи к поляризованной связи C = S:

$$C=S+S_{n+1} \longrightarrow C\langle{}^{S^*}_{S}\rangle S_n^* \longrightarrow \rangle C=S^*+SS_n^*.$$

Обмен с элементарной серой не протекает в случае 2-тиобензилбензтиазола, не способного к таутомерному переходу в тионовую форму, в неполяризованной связи C = S сероуглерода, в связи C — SH тиофенола, в тиогидрохиноне, в тиосалициловой кислоте, в связи C — S — C тиазольного кольца или в органических моносульфидах [4]. Недостаточно подвижна сера в связи P = S. Практически мало применим обмен серы в ароматических и алифатических дисульфидах, который осуществляется, по-видимому, переходом целых радикалов RS^*:

$$RS^*-X+RSSR \longrightarrow RS^*-SR+RSX.$$

Элементарная сера S^{35}, применяемая для обменных реакций, поставляется в весьма высоких удельных активностях, позволяющих удовлетворить любые требования к уровню удельной активности продуктов. Реакция

может быть проведена с высокоактивным изотопом S^{35} в очень малых количествах, затем продукт изолируют вместе с добавленным очень чистым неактивным носителем; таким путем снижают потери активности и увеличивают химическую чистоту продукта. В качестве растворителей применяют бензол, толуол, ксилол, пиридин или смеси толуола с этанолом или ксилола с изоамиловым спиртом.

Важной деталью разработки хода синтеза меченых соединений при помощи обменных реакций является определение *оптимальных условий* проведения, особенно установление зависимости степени обмена от температуры, концентрации компонентов, типа катализаторов, реакционной среды, а также определение деструкции изучаемого вещества при выбранных условиях.

Для этой цели необходимо провести серию опытов, определяющих влияние перечисленных выше факторов на обменную реакцию. Протекание обмена до сих пор определялось по увеличению удельной активности изучаемого органического вещества или по уменьшению удельной активности источника обмениваемого радиоизотопа на отдельных этапах обмена, для чего отдельные компоненты необходимо было изолировать и перевести в пригодную для измерений форму. При большом числе обрабатываемых образцов трудоемкость этой операции достаточно велика; кроме того, необходимо было использовать большие количества радиоактивных материалов.

Для определения оптимальных условий обмена S^{35} протекание реакции изучаемых веществ контролировалось авторами книги посредством *хроматографии*. Применение хроматографии позволяет уменьшить число опытов и количество исходного радиоактивного материала; метод воспроизводим и достаточно точен [56].

Протекание процесса обмена определяют посредством планиметрического расчета радиохроматограмм проб, отобранных из реакционной смеси через соответствующие интервалы времени. При использовании соответствующей хроматографической системы можно с очень небольшим количеством вещества в одном опыте количественно изучить протекание обмена и деструкции изучаемого вещества в данных условиях. Хроматографическую систему выбирают таким образом, чтобы происходило полное разделение исходных веществ и продуктов реакции. После хроматографирования пробы, отобранной из реакционной смеси, хроматограмма просчитывается на соответствующем приборе с автоматической регистрацией. Планиметром находят площади, описанные кривыми изучаемого вещества и источника обмениваемого радиоизотопа. Отношение этих площадей соответствует отношению общих активностей компонентов. Таким образом можно непосредственно установить, какая доля исходной радиоактивности вступила в изучаемое вещество, что достаточно для определения степени обмена [57].

8.3. Обмен радиогалогенов

В литературе описан обмен с высокими выходами многих алкил- и арилбромидов, который обычно проходит за несколько десятков минут. Источниками радиоизотопов чаще всего служат элементарный бром Br^{82}, $AlBr_3^{82}$, HBr^{82}, $LiBr^{82}$, $SnBr_4^{82}$. Радиобром поставляется в форме щелочных бромидов; при их подкислении можно получить свободную кислоту. Бромистый алюминий приготовляют действием паров брома на избыток алюминиевых опилок при 450°; его выделяют и очищают возгонкой [27]. Окислением бромидов, например смесью двуокиси марганца и серной кислоты, получают элементарный радиобром [28]. Бромистый литий получают при добавлении HBr^{82} в разбавленный раствор гидроокиси лития [29]. В качестве растворителей применяли сероуглерод, четыреххлористый углерод, бромбензол, нитробензол, ацетон, диэтиленгликоль и этанол. Продукт обычно выделяют путем вакуумной перегонки или экстракции.

Подобным образом для обмена хлора в различных алкил- и арилхлоридах чаще всего применяют Cl_2^{36}, HCl^{36}, $AlCl_3^{36}$, $LiCl^{36}$ и $SnCl_4^{36}$. Синтез этих веществ в основном подобен синтезу бромпроизводных. Для обмена алкил- и арилиодидов шире всего используют NaI^{131}, KI^{131} и элементарный радиоиод. В качестве растворителей применяли метанол, этанол, ацетон, алифатические углеводороды и четыреххлористый углерод. Большое число работ, посвященных обменным реакциям радиогалогенов с органическими галогенсодержащими соединениями, сведено в таблицы в монографии Меррея и Уильямса [14].

ЛИТЕРАТУРА

Обзорные работы

1. Аглинцев К. К., Дозиметрия ионизирующих излучений, ГИТЛ, М., 1957.
2. Bell C. G., Liquid Scintill. Counting, Pergamon Press, New York, 1958.
3. Реформатский И. А., Лаборатории для работ с радиоактивными веществами, Госатомиздат, М., 1963.
4. Бродский А. И., Миклухин Г. П., Proceedings of the First (Unesco) Int. Conf., Vol. II, p. 41, Paris, 1958.
5. Calvin M., Heidelberger C., Reid J. C., Tolbert B. M., Yankwich P. E., Isotopic Carbon, Wiley, New York, 1949.
6. Dienstbier Z., Arient M., Kofránek V., Nemoc z ozářeni, SZDN, Praha, 1957.
7. Fassbender H., Úvod do měřicí technikў záření a využití radioisotopů, SNTL, Praha, 1960.
8. Fünferd u. Mit., Zählrohre und Szintillation Zähler, Verlag G. Braun, Karlsruhe 1959.
9. Городинский С. М., Пархоменко Г. М., Гигиена труда при работе с радиоактивными изотопами, 3 изд., Медгиз, М., 1958.
10. Гусев Н. Г., Защита от излучения протяженных источников, Госатомиздат, М., 1961.
11. Hine G. J. aj., Radiation Dosimetry, Academic Press, New York, 1956.
12. Черонис Н., Микро- и полумикрометоды органической химии, ИЛ., М., 1960.
13. Kment A. aj., Technik des Messens Radioaktiver Strahlung, Akademische Verlag, Leipzig, 1960.
14. Мэррей А., Уильямс Д. Л., Синтезы органических соединений с изотопами углерода, часть I, ИЛ, М., 1961; Мэррей А., Уильямс Д. Л., Синтезы органических соединений с изотопами углерода, часть II, ИЛ, М., 1962; Мэррей А., Уильямс Д. Л., Синтезы органических соединений с изотопами водорода, ИЛ, М., 1961; Мэррей А., Уильямс Д. Л., Синтезы органических соединений с изотопами галоидов, азота, кислорода, фосфора, серы, ИЛ, М., 1962.
15. NBS Circular 594 (1958).
16. Несмеянов А. Н. и сотр., Практическое руководство по радиохимии, Госхимиздат, М., 1956.
17. Overman R. T. aj., Radioisotopes Techniques, McGraw-Hill, New York, 1960.
18. Petržilka V., Metody pro detekcí a registraci jaderného zá:ení, NČSAV, Praha, 1959.
19. Price W. J., Nuclear Radiation Detection, McGraw-Hill, New York, 1958.
20. Proceeding of the Symposium on Advances in Tracer Applications of Tritium, NENC, New York, 1958.
21. Sbornik Účinky ionizujúceho žiarenia na organismus a ochranu pred žiarenim, ČsVTS, Bratislava, 1960.
22. Selected Reference Material on Atomic Energy, Vol. VII, Eight — Year Isotope Summary, International Conference Peaceful Uses of Atomic Energy at Geneva, 1955.
23. Спицын В. И. и сотр., Методы работы с применением радиоактивных индикаторов, АН СССР, М., 1955.
24. Thomas S. L., Turner H. S., The Synthesis of Isotopically Labelled Organic Compounds, Quart. Rev., 7, 407—443, 1953.
25. Tykva R., Grünberger D., Chem. listy, 53, 979—995, 1959.
26. Verly W. G., Tritium: dosage, préparation de molécules marquès et applications biologiques, Review Series № 2, I. A. E. A., Vienna, 1960.
27. Ward D. R., Radioisotopes in Industry, Bradford J. (ed.), Chap. 8, New York, 1953.

28. Weygand F., Simon H., Herstellung isotopenhaltiger organischer Verbindungen в книге Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, IV-2, IV. Ausgabe, S. 539—727, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1959.
29. Злобинский Б. М., Безопасность работ с радиоактивными веществами, 2 изд., М., 1960.

Оригинальные работы

30. Abstracts of a Conference on The Use of Isotopes in Plant and Animal Research, June 1952, Agricult. Exp. Station Report № 4, Kansas State College.
31. Benson A. A., Bassham J. A. et al., J. Am. Chem. Soc., 72. 1710 (1950).
32. Boyd G. A., Autoradiography in Biology and Medicine, p. 43—84, Academic Press Inc., New York, 1955.
33. Бродский А. И., Химия изотопов, 2 изд., стр. 285, Изд. АН СССР, М., 1957.
34. Bučina I., Jaderná energie 5, № 12, 413 (1959).
35. Cobb J., Solomon A. K., Rev. Sci. Instr., 19, 441—447 (1948).
36. Cox J. D., Turner H. S., Warne R. J., J. Chem. Soc., **1950**, 3167.
37. ČSN 341730.
38. Dalgliesh C. E. et al., J. Chem. Soc., **1956**, 3784.
39. Dorfman L. M., Wilzbach K. E., J. Phys. Chem., **63**, 799 (1959).
40. Dutton R. W. et al., J. Chem. Soc., **1956**, 3792.
41. Erb W., Mauer W., Biochemische Zeitschrift, **332**, 388 (1960).
42. Fairbrother F., J. Chem. Soc., **1941**, 293.
43. Ghanem N. A., Westermark T., I.A.E.A. Int. Conf. Uses of Radioisotopes, Copenhagen, 1960.
44. Gilar J., Jad. energie, 7, 1, 16 (1961).
45. Glascock Z. F., Isotopic Gas Analysis for Biochemists, p. 227, Academic Press Inc., New York, 1954.
46. Glover J., Kamen M. D., Van Genderen H., Arch. Biochem. Biophys., **35**, 384 (1952).
47. Greenberg G. R., J. Biol. Chem., **190**, 611 (1951).
48. Хроматография на бумаге под ред. Хайса И. и Мацека К., стр. 198, ИЛ, М.. 1962.
49. Jackson X. et al., Nucleonics, **18**, № 8, 102 (1960).
50. Keil B., Šormová Z., Laboratorní technika biochemie, NČSAV, Praha. 1959, kap. V.
51. Lemmon R. M. et al., Science, **129**, 1740 (1959).
52. Liebster J., Kozel J., Kopoldová J., Dobiášová M., Coll. Czech. Chem. Commun., **26**, 1582, 1694, 1700 (1961).
53. Lindberg D., Hummel J. P., Arkiv. Kemi, **1**, № 2, 17 (1949).
54. Lu C. S., Sugden S., J. Chem. Soc., **1939**, 1273.
55. Morávek J., Filip J., Coll. Czech. Chem. Commun., **25**, 2697—2700 (1960).
56. Morávek J., Nejedlý Z., Science, **138**, № 3537, 146 (1962).
57. Morávek J., Nejedly Z., Chem. and Ind. (London), **1960**, 530.
57a. Morávek J., M. Sc. Thesis, University of Birmingham, 1962.
58. Morgan K. Z., Snyder W. S., Ford M. R., Proceedings on the Peaceful Uses of Atomic Energy, United Nations, Vol. 13, New York, 1956.
59. Murray A., Foreman W. W., Langham W., J. Am. Chem. Soc., **70**, 1037 (1948).
60. Norris T. H., Ruben S., Allen M. B., J. Am. Chem. Soc., **64**, 3037 (1942).
61. Osinsky P. A., Int. J. Appl. Rad. Isot., **7**, 306—310 (1960).
62. Paech K., Tracey M. V., Moderne Methoden der Pflanzen-analyse, Band I, S. 357, Van Chong Book Co., Shangai.
63. Proceedings of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Vol. 13, United Nations, Geneva, 1956.
64. Roberts H. R., Carleton F. J., Anal. Chem., **28**, 11 (1956); Int. J. Appl. Rad. Isotop., **10**, 70—85 (1961).
65. Rockland L. B., Lieberman J., Dunn M. S., Anal. Chem., **24**, 779 (1952).
66. Rowland F. S., Wolfgang R., Nucleonics, **14**, № 8, 58 (1956).
67. Rozkoš M., Petržílka V., Čs. Čas. Fys., **4**, 287 (1956).
68. Sinex F. M., Proceedings of the Symposium on Tritium in Tracer Applications, New England Nuclear Corp., New York, 1957.
69. Stitt F., J. Chem. Phys., **7**, 297 (1939).
70. Tarner H. et al., Arch. Biochem., **41**, 1 (1951).

71. T a y l o r H. J., Proceedings of the Symposium on Advances on Tracer Applications of Tritium, p. 38, New York, 1958.
72. T o l b e r t B. M., J. Biol. Chem., 173, 205 (1948).
73. T o l b e r t B. M., Nucleonics, 18, № 8, 74 (1960).
74. T w o m b b y G. H., S c h o e n e w a l d t E. F., Cancer, 3, 601 (1950).
75. V e r e š K., L i e b s t e r J., Chemie, 3, 192 (1958).
76. W a c k e r A., T r ä g e r J., Angew. Chem., 72, 5, 168 (1960).
77. W a g n e r P. T., P o l l a c h L. R., D o n a h o e G. G., Anal. Chem., 29, № 3, 405—408 (1957).
78. W a n g C. H., J o n e s D. E., Biochem. Biophys. Res. Commun., 1, № 4, 203—205 (1959).
79. W a r d D. R., Radioisotopes in Industry, Bradford J. (ed.), Chap. 8, New York, 1953.
80. W e i s s b a c h A., S p r i n s o n D. B., J. Biol. Chem., 203, 1031 (1953).
81. W e y g a n d F., Z. Naturforsch., 6b, 177 (1951).
82. W e y g a n d F., W a c k e r A., T r e b s t A., S w o b o d a O. P., Z. Naturforsch., 9b, 764 (1954).
83. W i l s o n A. T., Second UN International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, ref. № 1506.
84. W i l z b a c h K. E., J. Am. Chem. Soc., 79, 1013 (1957).
85. W i n t e r i n g h a m F. P. W., H a r r i s o n A., B r i d g e s R. G., Analyst, 77, 19 (1952); Nature, 168, 153 (1951); Nucleonics, 10, № 3, 52 (1952).
86. W i n t e r i n g h a m F. P. W., J. Chem. Soc., 1949, 416 S.
87. W o l f g a n g R., R o w l a n d F. S., T u r t o n C. N., Science, 121, 715 (1955).

ГЛАВА **XXVI**

Работа с малыми количествами

В. ГЕРОУТ

1. ПРЕИМУЩЕСТВА МИКРОМЕТОДОВ

Основное преимущество микрометодов состоит в существенной *экономии исходных веществ*, *уменьшении затрат на аппаратуру* и *уменьшении рабочей площади*. До некоторой степени экономится и время, необходимое для проведения опыта. Однако существенное сокращение времени не всегда возможно, поскольку некоторые микрооперации не удается осуществить быстрее аналогичных операций в макромасштабе.

Овладеть микрометодами органической химии важно прежде всего при исследовании *природных соединений*. Следует отметить, что в настоящее время уже изучены практически все природные соединения, выделение. анализ и определение строения которых можно осуществить классическими методами. Поэтому дальнейшие исследования направлены в первую очередь на те соединения, которые присутствуют в изучаемых объектах лишь в небольших или даже в следовых количествах.

Применение микрометодов целесообразно также и *при синтетической работе*, особенно в случае многоступенчатых синтезов и при работе с мечеными соединениями. Особенно выгодно проводить в небольшом масштабе все ориентировочные опыты.

Методике работы в микромасштабе (особенно в области микроанализа) посвящено большое число статей. Оборудование для препаративной работы в микромасштабе описано в ряде учебников и монографий [1, 3, 5—7]. В настоящей главе будут приведены лишь те приемы и приспособления, которые надежно зарекомендовали себя в лабораториях школы Шорма *.

Многие устройства, рекомендуемые в литературе для работы с малыми количествами, представляют собой по существу лишь миниатюрные приборы классического типа. Однако существуют границы, за которыми уже нельзя уменьшить размеры некоторых приборов, например приборов для перегонки, поскольку капиллярные силы или другие физические свойства будут препятствовать нормальному течению процесса. Поэтому при работе с микроколичествами приходится принципиально изменить аппаратуру, что обычно приводит к более простым устройствам.

С самого начала необходимо уточнить, какие количества веществ имеют в виду, когда говорят о работе в макро-, полумикро- или микромасштабе. Эти обозначения первоначально были использованы при анализе, и Черонис [1], например, принимает 1—10 *мг* за микроколичества, 10—100 *мг* — за полумикроколичества, а количества более 100 *мг* — за макроколичества.

---

* Некоторые из этих методов показаны в научно-методическом фильме «Микротехника в органической химии», выпущенном в 1959 г. в Чехословакии.

В препаративной химии эти границы несколько смещены; к макромасштабу относятся количества более 1 *г*, полумикроколичество обычно означает сотни миллиграммов, а работу с навесками порядка 10 или 100 *мг* относят к микромасштабу. Поэтому при проведении органического синтеза в микромасштабе можно анализировать полученные продукты при помощи обычных аналитических микрометодов и нет необходимости использовать ультрамикрометоды, которые позволяют анализировать доли миллиграмма образца.

Ниже будет рассмотрен ряд приемов, применяемых в препаративной органической химии для выделения и очистки продуктов, а также для определения некоторых физических констант. Различные хроматографические методы, которые по существу также предназначены для работы с малыми количествами, здесь не рассматриваются.

2. ОСНОВНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ ПРИ РАБОТЕ С МАЛЫМИ КОЛИЧЕСТВАМИ

При работе с малыми количествами необходимо постоянно соблюдать некоторый минимум основных требований. Прежде всего, необходимо работать с повышенной осторожностью, тщательностью и главное — соблюдать чистоту. Успешная работа в микромасштабе требует терпения и определенных навыков; оба эти качества приобретаются, как правило, на практике.

Необходимо тщательно поддерживать *чистоту* рабочего места. Порядок загрязнения 100 *г* или 10 *мг* вещества одним и тем же количеством механической примеси будет различным.

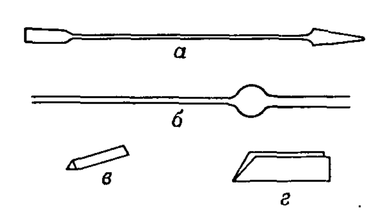


Рис. 601. Некоторые приспособления, применяемые при работе с малыми количествами.

Рис. 602. Обычная форма баллончика.

Поэтому все манипуляции лучше всего проводить на черном стекле, на котором заметны даже следы пыли и которую, следовательно, легко содержать в чистоте.

Вся посуда должна быть вымыта хромпиком и затем водой. Высушенные стеклянные предметы, так же как и твердые вещества, следует для защиты от пыли хранить под часовым стеклом, чашкой Петри или под стеклянными колоколами. Такая предосторожность окажется, конечно, излишней, если ей не будет сопутствовать тщательная очистка препаратов. При микросинтезе необходимо использовать по возможности наиболее чистые реактивы. Если учесть сравнительно небольшой расход реактивов при работе в микромасштабе, то это обстоятельство обычно не вызывает затруднений.

Ниже описаны некоторые вспомогательные инструменты, применяемые при работе с малыми количествами, и основные рабочие приемы.

Для переноса малых количеств твердых веществ применяют *шпатели* из некорродирующего материала (например, из нержавеющей стали, никеля и т. п.). Наиболее простая и удобная форма шпателя показана на рис. 601, *а*.

Жидкости переносят при помощи обычных мерных *пипеток* на 1—10 *мл* или же специальных пипеток, изготовляемых из стеклянных трубок (см. рис. 601, *б*). Для многих целей очень удобными оказались капиллярные трубки, в средней части которых выдут шарик (см. рис. 602). Работе с такими капиллярными трубками так называемыми *баллончиками*, посвящен следующий раздел. Для работы с малыми количествами растворителей целесообразно также использовать стеклянные медицинские шприцы, которые позволяют отбирать небольшие количества растворителей, промывать вещества, прибавлять к реакционной смеси отмеренные количества растворов и т. п.

Твердые вещества взвешивают либо непосредственно в пробирках, либо на кусочке пергаментной бумаги, сложенной, как показано на рис. 601, *г*. Жидкости взвешивают либо в тарированных баллончиках, либо берут навеску и определяют ее вес по разности веса баллончика до и после отбора жидкости.

3. РАБОТА С БАЛЛОНЧИКАМИ

Баллончики (рис. 602) можно изготовить непосредственно в лаборатории при помощи стеклодувной горелки из стеклянной трубки * диаметром 5—10 *мм*. Трубку оттягивают с обоих концов на широком пламени в капилляр диаметром 1—1,5 *мм* так, чтобы в зависимости от требуемого объема баллончика оставалось в средней части примерно 10—40 *мм* исходной трубки. Длина капилляра составляет 10—30 *см* с одного конца и примерно 5 *см* с другого. Для резки капилляров удобен карборундовый нож, применяемый обычно для вскрывания ампул (рис. 601, *в*). Короткий конец капилляра запаивают, после чего среднюю часть трубки раздувают до требуемого объема (см. рис. 602).

Баллончик должен быть достаточно прочным, чтобы можно было работать под небольшим избыточным давлением или в вакууме. Поэтому важна толщина стенок. Поскольку наиболее часто применяют баллончики объемом до 5 *мл*, для проверки прочности достаточно слегка постучать баллончиком о деревянную доску стола. Характер звука позволяет судить опытному работнику о прочности шарика. Поскольку баллончики чрезвычайно просты в изготовлении, обычно для каждой операции используют новый баллончик, что более экономно и целесообразно, чем мытье использованных баллончиков.

3.1. Отбор и хранение жидкостей

Для отбора жидкости баллончик, короткий капилляр которого запаян, слегка нагревают на пламени микрогорелки и затем при охлаждении засасывают в него каплю чистого растворителя; в случае летучих растворителей для этого требуется определенное умение, так как расширяющиеся пары выталкивают жидкость наружу. Ускорить введение первой капли можно наружным охлаждением или постукиванием по баллончику в горизонталь-

* Наиболее подходят трубки из молибденового стекла.— *Прим. перев.*

ном положении. Введенную каплю растворителя подогревают до кипения, с тем чтобы вытеснить из баллончика воздух. В подготовленный таким образом баллончик при охлаждении жидкость засасывается автоматически.

Для введения твердого вещества или малолетучей жидкости в баллончик их растворяют в колбе в летучем растворителе, пары которого заполняют всю колбу. Пары растворителя, конденсирующиеся на стенках колбы, смывают вещество с внутренней поверхности колбы, а длинный капилляр баллончика, касающийся дна, систематически и непрерывно засасывает ее содержимое. Для переноса вещества из баллончика в пробирку поступают следующим образом. Открытый конец капилляра вставляют в пробирку и при помощи осторожного нагрева (в случае петролейного эфира или эфира для этого достаточно тепла ладони) вытесняют содержимое баллончика. Оставшийся в колбе конденсат можно снова засосать в баллончик и соединить с основным раствором. Наружным охлаждением колбы можно добиться полной конденсации паров и ополоснуть таким образом не только колбу, но и баллончик. Этим способом при помощи 1—2 *мл* растворителя можно перенести количественно 100 *мг* вещества из колбы объемом 1 *л*. При промывании такой колбы понадобился бы гораздо больший объем растворителя; кроме того, переливание раствора, особенно в случае летучих растворителей, всегда сопряжено с потерями.

Растворы или жидкости хранят непосредственно в запаянном баллончике, к короткому концу которого прикрепляется бумажка с надписью. Удобство такого способа хранения заключается в том, что в любое время из баллончика можно отобрать часть пробы и снова запаять капилляр.

3.2. Фильтрование при помощи баллончиков

Небольшие объемы жидкостей или растворов можно отфильтровать непосредственно в баллончик, объем которого должен быть несколько больше, чем объем фильтруемой жидкости. В качестве фильтра может служить кусочек ваты, который вводят при помощи тоненького стеклянного волоска в длинный капилляр баллончика (на расстоянии 2—3 *мм* от конца капилляра). Лишнюю вату можно отрезать. Для фильтрования веществ, которые разрушают целлюлозу, можно использовать волокнистый асбест. Затем в баллончик вводят каплю чистого растворителя, вытесняют воздух и засасывают фильтруемый раствор, как было описано выше. Когда весь раствор отфильтруется в баллончик, сосуд (обычно это пробирка, стоящая в удобном штативе) споласкивают каплей растворителя. При этом промывается и фильтр, который затем можно удалить, отломив кончик капилляра.

Вместо введения фильтра внутрь капилляра в большинстве случаев достаточно просто обмотать кончик капилляра ватой. При этом фильтрование происходит быстрее. Для ускорения процесса фильтрования его можно осуществить и при повышенной температуре. Фильтровать насыщенные растворы не рекомендуется, так как они, как правило, начинают кристаллизовываться в капилляре.

Для фильтрования мутных или окрашенных растворов через адсорбент можно использовать баллончик, длинный капилляр которого на конце оканчивается трубочкой. В эту трубочку вставляют ватный фильтр на глубину 2 *см*, затем насыпают столбик адсорбента, который уплотняют постукиванием и наконец закрывают ватой. Адсорбентом в случае водных или спиртовых растворов может быть активированный уголь, в случае неполярных растворителей — силикагель или окись алюминия. В связи с малой проходимостью приготовленного таким образом фильтра, первую каплю

растворителя обычно вводят через короткий конец баллончика, который после вытеснения воздуха запаивают. В данном случае фильтрование протекает медленно, однако дает, как правило, отличные результаты. В случае значительных примесей окрашивающего вещества раствор можно предварительно обесцветить добавкой адсорбента в пробирку. Затем конец фильтрующего баллончика вводят в осевший слой адсорбента.

3.3. Другие случаи использования баллончиков

Некоторые дополнительные возможности применения баллончиков указаны в следующих разделах настоящей главы. Баллончики с успехом могут быть использованы для добавления точно отмеренного количества вещества при проведении химических реакций, для отбора дистиллята при перегонке из колбочки с воротником и т. п. В баллончиках можно проводить также экстракцию небольшого объема жидкости.

Следует обратить внимание и на некоторые *затруднения*, которые возникают при работе с баллончиками. Начинающие обычно изготовляют слишком тонкие капилляры, что замедляет работу. Очень часто баллончики перегревают при всасывании, что приводит к порче отбираемого вещества. Никогда не следует подогревать баллончик острым пламенем, так как шарик в перегретом месте может раздуться или лопнуть и при отсутствии защитных очков осколки могут повредить глаза экспериментатора.

4. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ ВЕЩЕСТВ

4.1. Приготовление растворов для кристаллизации

При кристаллизации вещество, как правило, необходимо растворить, подготовить раствор для кристаллизации, отделить кристаллы от маточного раствора (отсосать) и промыть их чистым растворителем. Приготовление раствора для кристаллизации состоит из трех операций: растворение вещества, отделение раствора от механических примесей фильтрованием и концентрирование фильтрата.

Вещества растворяют в небольших эрленмейеровских или грушевидных колбочках со шлифом № 14. В случае малых количеств оказались удобными укороченные пробирки, форма которых показана на рис. 603. В конических пробирках, показанных на рис. 603, *в*, можно осуществить также и центрифугирование.

Растворение вещества проводят при нагревании прямо на микропламени или, лучше, на водяной бане. При использовании пробирок водяной баней может служить небольшая колбочка Эрленмейера. Пробирка должна хотя бы на 1 *см* выступать из горла колбочки, которую нагревают на небольшой электрической плитке с закрытой спиралью. Во избежание перегрева и выброса жидкости используют кипятильники из капилляров (см. рис. 231 на стр. 216).

Для фильтрования микроколичеств растворов перед кристаллизацией существует ряд особых приемов. Использовать бумагу в данном случае не рекомендуется во избежание загрязнения фильтрата бумажными волокнами. Растворы объемом до 10—100 *мл* целесообразно фильтровать в приборах со стеклянным фильтром средней пористости (№ 2 или 3). При

кристаллизации малых количеств лучше всего работать с разбавленными растворами; избыток растворителя в нужный момент всегда можно отогнать.

При фильтровании малых объемов растворов в летучих растворителях вакуум обычно нельзя использовать, так как в результате испарения кристаллизация может начаться уже при фильтровании. Эту проблему можно

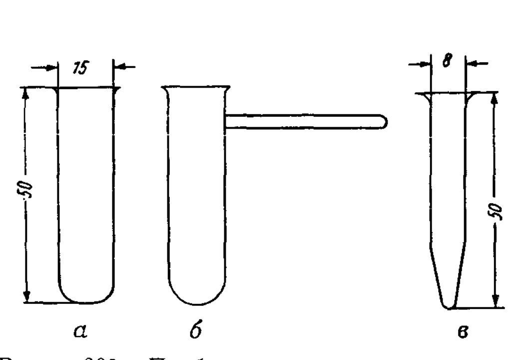


Рис. 603. Пробирки для кристаллизации малых количеств вещества.

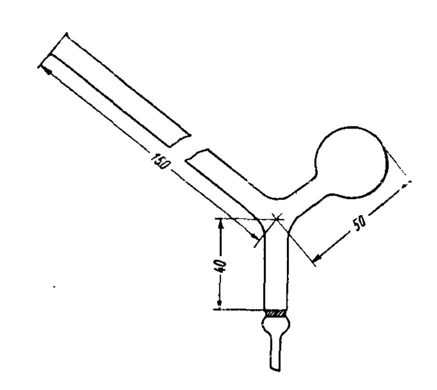


Рис. 604. Прибор для фильтрования под давлением.

решать двояко: либо фильтровать под давлением [22], либо фильтровать в ампулу. Один из приборов для фильтрования под давлением [13] изображен на рис. 604. Вещество растворяют непосредственно в колбочке прибора, боковая трубка служит воздушным холодильником. Пары кипящей жидкости подогревают отвод с пористым стеклянным фильтром, так что во время фильтрования можно избежать кристаллизации вещества. При фильтровании следует повернуть прибор так, чтобы отвод с фильтром был направлен вниз; фильтрат можно собирать в любой сосуд. В случае необходимости фильтрование можно ускорить небольшим избыточным давлением, что позволит избежать кристаллизации на фильтре. Если все вещество не удается растворить в один прием, операцию можно повторить, добавив свежую порцию растворителя. По окончании фильтрования прибор ополаскивают небольшим количеством чистого растворителя.

Горак рекомендует использовать для фильтрования под давлением видоизмененную фильтровальную трубку Прегля [22, 23] (рис. 605). Трубку, в которой в качестве фильтрующего материала используют вату или асбест, предварительно подогревают парами растворителя, используемого для кристаллизации. В качестве источника давления может служит резиновая груша, сжатый воздух или инертный газ из баллона.

Фильтрование при помощи ампулок будет описано ниже (стр. 702). Для фильтрования очень малых количеств целесообразно использовать баллончики (стр. 695).

Концентрирование растворов для кристаллизации при работе с малыми количествами является, как правило, обязательным, так как для растворения вещества всегда используют гораздо большее количество растворителя, чем необходимо для приготовления насыщенного раствора. При работе с колбочками на шлифах (эрленмейеровскими или грушевидными) для растворения вещества и для концентрирования раствора может служить насадка, изображенная на рис. 606. При сочетании с холодильником на шлифе она

может служить обратным холодильником; кран дает возможность отводить дистиллят до тех пор, пока не получится насыщенный раствор.

При работе с обычной эрленмейеровской колбочкой или с пробиркой раствор можно концентрировать и при кипячении на электрической плитке

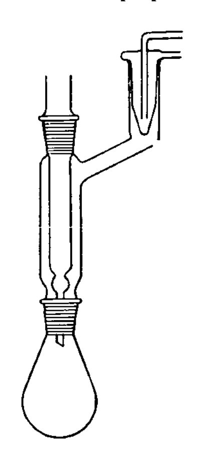


Рис. 605. Трубка для фильтрования по Преглю, видоизмененная Гораком [22, 23].

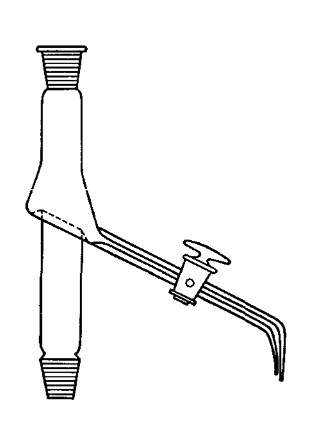


Рис. 606. Насадка для концентрирования растворов.

с закрытой спиралью; интенсивность нагревания удобно регулировать при помощи лабораторного автотрансформатора. Выделяющиеся пары отсасывают при помощи широкого капилляра, присоединенного к водоструйному

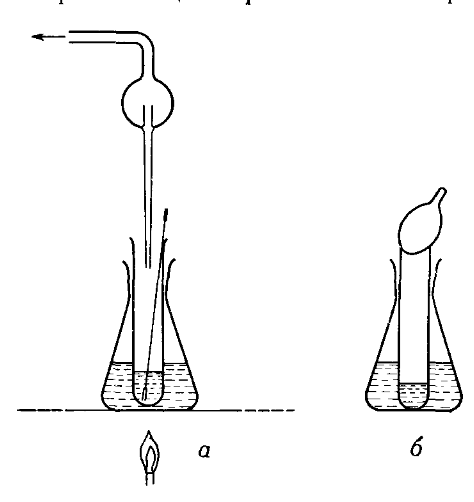


Рис. 607. Концентрирование (*а*) и кристаллизация (*б*) малых количеств раствора.

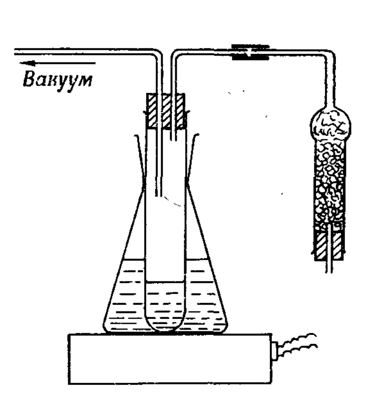


Рис. 608. Концентрирование в токе сухого газа.

насосу. Капилляр должен быть снабжен приемником для конденсирующихся паров (рис. 607, *а*). Конец капилляра следует опустить примерно на 1 *см* ниже края колбочки или пробирки во избежание нежелательного поднятия

жидкости по стенкам. Для того чтобы кипение проходило спокойно, используют капилляр или кипятильник (рис. 231, стр. 216). После достижения требуемой концентрации колбочку или пробирку снимают с плитки и несколько охлаждают. Для предотвращения попадания пыли сверху можно положить запаянный баллончик (см. рис. 607, *б*). Сосуд с раствором помещают под нагретый колпак или в сосуд Дьюара для более медленного охлаждения и лучшего образования кристаллов.

Для упаривания растворов веществ, взаимодействующих с кислородом воздуха, влагой или углекислым газом, используют прибор, изображенный на рис. 608. Осушительную трубку заполняют подходящим осушителем (безводный хлористый кальций, твердое едкое кали и т. п.) или же вместо воздуха пропускают инертный газ. Скорость потока газа можно регулировать зажимом. Во избежание попадания загрязнений из резиновой пробки, необходимо, чтобы капиллярная трубочка, через которую отводятся пары, входила достаточно глубоко; газ пропускают непрерывно в течение всего процесса упаривания.

4.2. Отсасывание кристаллов

Для отсасывания кристаллов в количестве больше 1 *г* можно воспользоваться любым приспособлением, применяемым при работе с макроколичествами (небольшой воронкой Бюхнера, конической фарфоровой воронкой

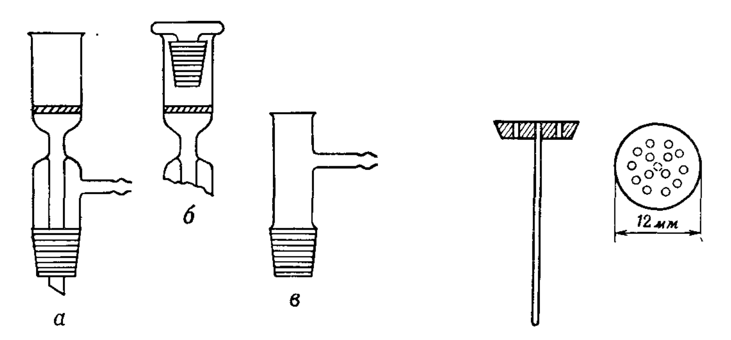


Рис. 609. Воронка для фильтрования со стеклянным фильтром (*а*), со вставленной пробкой, служащей в качестве обратного холодильника (*б*), и насадка для фильтрования (*в*).

Рис. 610. Видоизмененный гвоздик Вильштеттера из нержавеющей стали.

с дырчатым дном или воронкой со впаянным пористым фильтром). В качестве сборника маточного раствора можно использовать прибор, изображенный на рис. 173, *д* в гл. VII. Прибор состоит из колбы Бунзена, дно которой ровно отрезано и отшлифовано. Такую колбу ставят на пластинку из стекла (толщиной приблизительно 0,5 *см*), которая также хорошо отшлифована. Преимущество этого приспособления заключается в том, что в качестве приемника можно использовать эрленмейеровскую колбочку или, лучше, колбочку со шлифом, которую помещают в стаканчик. Тем самым отпадает операция переливания маточного раствора, и при желании можно получить второй продукт кристаллизации, продолжая концентрирование раствора после отделения первой порции кристаллов.

Для отсасывания средних и малых количеств кристаллов хорошо себя зарекомендовала воронка, изображенная на рис. 609, *а*. Воронку с пористым стеклянным фильтром № 2 или 3 вставляют в колбочку с нормальным шлифом и присоединяют к вакууму. При использовании такой воронки маточный раствор вместе с растворителем, который был использован для промывания кристаллов, можно без переливания концентрировать для дальнейшей кристаллизации. Для извлечения из воронки остатков вещества ее вставляют в колбочку с маточным раствором (или с небольшим количеством чистого растворителя), боковой отвод закрывают пробкой и на бане нагревают жидкость до кипения. Выделяющиеся при этом пары проходят через пористый фильтр и конденсируются, растворяя остатки вещества, оставшегося на стенках воронки. Как показано на рис. 609, *б*, в воронку можно вставить стеклянную пробку, которая некоторое время действует как обратный холодильник и, кроме того, дает возможность заполнить всю воронку парами кипящего растворителя. Повторяя эту операцию несколько раз, можно количественно смыть остатки вещества со стенок воронки и с пористого фильтра.

Воронку для отсасывания можно заменить насадкой (рис. 609, *в*), в которую вставляют обычную воронку с пористым фильтром. Преимущество насадки заключается в том, что ее можно комбинировать с другими приспособлениями, например со стеклянным гвоздиком Вильштеттера (рис. 165, гл. VII). В случае очень мелких кристаллов необходимо применять бумажный фильтр, который иногда при работе с неполярными растворителями плохо присасывается. Если кристаллы крупные и гвоздик Вильштеттера подогнан достаточно плотно, отсасывание можно проводить и без бумажного фильтра. Более удобным оказался гвоздик из нержавеющей стали, шляпка которого имеет небольшие отверстия (рис. 610).

4.3. Отсасывание кристаллов без переноса их из кристаллизационного сосуда

Главное неудобство при отделении кристаллов от маточного раствора одним из вышеописанных способов заключается в необходимости переносить кристаллы вместе с маточным раствором на фильтр. При этой операции трудно избежать потерь, поскольку часть кристаллов всегда остается на стенах колбочки, а маточные растворы, особенно в случае летучих растворителей, при стоянии «выползают» через горло колбочки.

Для переноса на фильтр очень мелких и относительно мало растворимых кристаллов можно использовать прибор, схематически изображенный на рис. 611. Как видно из рисунка, суспензию кристаллов можно пересосать на фильтр вместе с маточным раствором с помощью вакуума через тонкую трубочку. Остаток смывают из пробирки чистым растворителем, который тем самым используется и для промывки кристаллов.

Более универсальна трубочка с впаянным фильтром (трубочка Эмиха), которая позволяет отсосать маточный раствор прямо из пробирки. Аналогичным образом можно проводить, конечно, и фильтрование перед кристаллизацией. Для этого собирают прибор, как показано на рис. 612 [20а].

Преимущество этого прибора заключается в том, что при его использовании можно проводить отсасывание в пробирки различных размеров. Пробирку-приемник помещают в вертикальную трубку и ставят на резиновую пробку, которую в свою очередь укрепляют на трубке, присоединяемой к вакуумной системе. Отверстие в нижней пробке смазывают глицерином, что позволяет перемещать трубку и таким образом регулировать высо-

ту пробирки-приемника. Если верхний край внешней трубки ровно обрезан, оплавлен или отшлифован, то можно создать небольшой вакуум, закрывая трубку сверху пластинкой из твердой резины, через центр которой проходит сифон, соединенный с трубочкой Эмиха.

Для безопасности работы следует пользоваться хорошо регулируемым вакуумом, так как маточный раствор, содержащий летучий растворитель, может при внезапном повышении вакуума бурно закипеть.

Отсасывать маточный раствор трубочкой Эмиха [15] удобно, когда количество кристаллического вещества составляет примерно 0,1—1 *г*. После удаления жидкости кристаллы отжимают той же палочкой. Несколькими каплями растворителя ополаскивают стенки и промывают кристаллы, промывную жидкость присоединяют к маточному раствору. Кристаллы после проверки температуры плавления растворяют в той же пробирке и перекристаллизовывают; маточный раствор можно упарить для получения второго продукта. Очистку пористой пластинки без потерь проводят следующим образом. После механического отделения кристаллов в третьей пробирке подогревают до кипения небольшой объем используемого растворителя и вставляют туда трубочку Эмиха. Полученный раствор присоединяют к маточному раствору. Во избежание загрязнения продукта стеклянной пылью остатки кристаллов никогда не следует соскабливать с пористой пластинки.

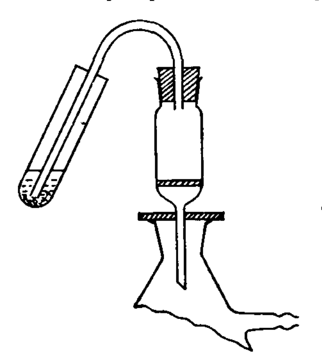


Рис. 611. Приспособление для фильтрования тонких осадков через стеклянную пористую пластинку.

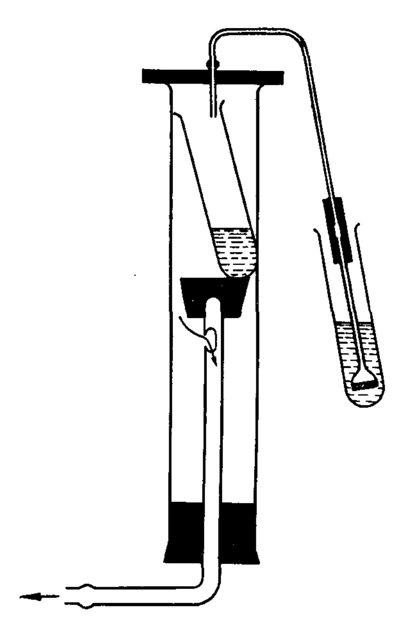


Рис. 612. Прибор для фильтрования по Гуту и Шедивому.

Трубочку Эмиха можно рекомендовать особенно в тех случаях, когда при кристаллизации необходимо применять сильное охлаждение смеси, так как она позволяет проводить отсасывание продукта, полученного вымораживанием, не вынимая пробирку из охладительной смеси.

Для отсасывания маточного раствора без переноса кристаллов в случае очень малых количеств (менее 50 *мг*) целесообразно использовать стеклянные баллончики, при этом, однако, необходимо, чтобы осадок состоял из достаточно твердых и хорошо оседающих микрокристаллов. Вещество

растворяют в пробирке и полученный раствор в случае необходимости отфильтровывают в баллончик, как указано выше (стр. 695). Прозрачный раствор переливают в тщательно вымытую пробирку. Баллончик промывают каплей растворителя. [С этой целью можно засосать в баллончик некоторое количество паров, отгоняющихся при упаривании раствора в пробирке для кристаллизации (см. стр. 697). Образовавшуюся каплю конденсата прибавляют в пробирку.] Промытый таким образом баллончик можно использовать для закрывания пробирки на время кристаллизации (при этом запаянный кончик капилляра баллончика ни в коем случае не должен касаться раствора). При кристаллизации из очень малого количества летучих растворителей лучше плотно закрыть пробирку, например корковой пробкой, обернутой полиэтиленовой пленкой. Это предотвращает испарение растворителя, нежелательное потому, что вещество при этом частично выпадает не из раствора, а кристаллизуется на стенках пробирки.

Маточный раствор отделяют от кристаллов отсасыванием в баллончик. Для этого длинный конец баллончика вытягивают в тонкий капилляр, который в самом узком месте отрезают и оплавляют на пламени микрогорелки (но не запаивают!). Затем обычным образом в баллончик вводят каплю растворителя, подогревая, вытесняют воздух, и баллончик готов для работы. Сначала отсасывают в баллончик верхний слой растворителя, а затем маточный раствор между кристалликами. Если кристаллы засорят отверстие капилляра, их можно удалить, вращая баллончик вокруг своей оси. Наконец, каплей холодного растворителя ополаскивают стенки пробирки и кристаллы, и раствор присоединяют к маточному раствору. Отделенные таким образом кристаллы можно вместе с пробиркой поместить в пистолет для сушки. При такой методике кристаллизацию можно повторять до тех пор, пока температура плавления вещества не станет постоянной. Маточные растворы можно объединить в одном баллончике, однако более безопасно помещать их в отдельные пробирки, так как в противном случае на последней стадии кристаллизации можно загрязнить уже очищенный продукт первым маточным раствором.

При отсасывании порошкообразных веществ, которые отделяются центрифугированием, можно применить аналогичную методику. После центрифугирования при помощи баллончика отсасывают надосадочную жидкость, осадок размешивают с чистым растворителем и после центрифугирования снова отделяют надосадочную жидкость от промытых кристаллов. Обычно выгодно не промывать отцентрифугированные кристаллы, а сразу проводить перекристаллизацию, что позволяет быстрее и с меньшими потерями получить конечный продукт.

При отсасывании маточного раствора баллончиком кристаллизацию можно проводить и в охлаждающей бане. Однако при этом необходимо следить за тем, чтобы охлажденный маточный раствор не успел нагреться воздухом окружающей среды, так как раствор в этом случае через некоторое время переместится из баллончика обратно в пробирку. Для того чтобы до конца операции сохранялась «всасывающая способность» баллончика, его нужно, найдя удобный момент, вынуть из пробирки, повернуть его кончиком вверх и нагреть содержимое на пламени микрогорелки.

4.4. Способы кристаллизации в ампуле

Свобода [30] приводит следующую методику фильтрования и кристаллизации в ампулах. Проще всего приготовить ампулу из пробирки

(рис. 613, *а*). В качестве фильтрующего материала применяют, так же как и при фильтровании баллончиком, ватный тампончик, который помещают в кончик капилляра; в случае агрессивных растворов можно использовать волокнистый асбест (рис. 613, *б*). Для подготовки ампулы к фильтрованию в нее засасывают каплю растворителя и его парами вытесняют воздух. Очевидно, что таким образом перед кристаллизацией можно фильтровать и насыщенные растворы в горячем состоянии. При этом необходимо, чтобы оттянутый конец ампулы, погружаемый в теплый раствор, был достаточно коротким для того, чтобы предотвратить кристаллизацию вещества во время фильтрования. Колбочку, из которой проводят фильтрование, следует непрерывно подогревать до кипения раствора на бане или на плитке с закрытой спиралью. Преимущество этого метода заключается в том, что

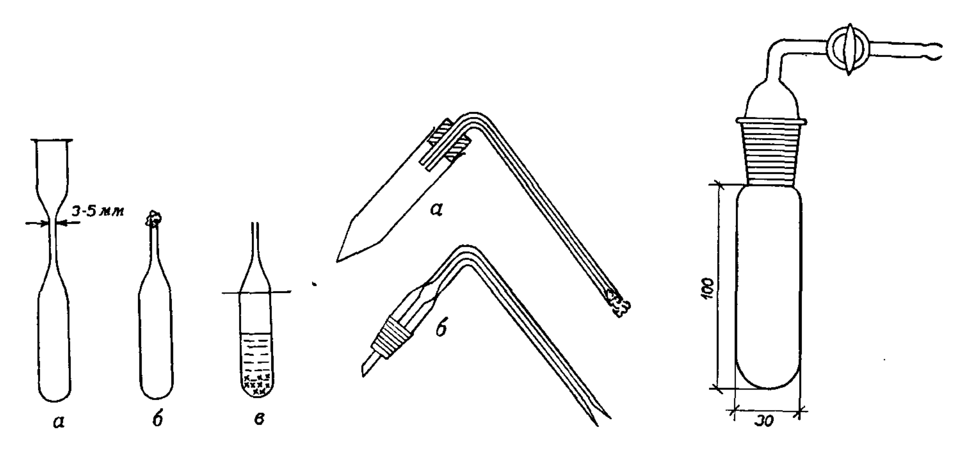


Рис. 613 Изготовление ампулы (*а*) и ее применение для фильтрования и кристаллизации (*б*, *в*).

Рис. 614. Капилляр для фильтрования по Гораку (*а*) и его вариант со шлифом (*б*).

Рис. 615. Простой пистолет для сушки.

кристаллизацию проводят сразу же после фильтрования и промывки фильтра каплей растворителя, просто повернув ампулу оттянутым концом вверх и поместив ее в термостатируемую баню. При этом оставшийся в трубочке фильтр служит в качестве пробки и защищает раствор от пыли. После кристаллизации ампулу вскрывают, как показано на рис. 613, *в*, и отделяют кристаллы одним из описанных выше способов.

Такая методика позволяет работать и в инертной атмосфере. Для этого достаточно пропускать над фильтруемым раствором ток инертного газа.

Неудобство метода состоит в том, что для каждой кристаллизации нужна новая ампула; кроме того, при вскрытии ампулы возможно попадание внутрь осколков стекла. Эти недостатки полностью устраняются при кристаллизации по методу Горака [24]. Для фильтрования в этом случае применяют согнутый под острым углом капилляр, который соединяется с кристаллизационной пробиркой при помощи пробки (рис. 614, *а*) или шлифа № 14 (рис. 614, *б*). Вместо ваты или асбеста можно использовать капилляр со впаянным стеклянным фильтром типа трубочки Эмиха. Существенно, чтобы капилляр для лучшей теплоизоляции был достаточно толстостенным (чтобы избежать кристаллизации насыщенных растворов в капилляре во время фильтрования).

4.5. Сушка образцов

После окончания кристаллизации вещество необходимо высушить. В случае малых количеств пистолеты для сушки можно заменить простой пробиркой со шлифом № 29, снабженной шлифом с краном для присоединения к вакууму (рис. 615). Использование осушителей при работе с микроколичествами излишне. Если для сушки нужна повышенная температура, пробирку можно поместить в стакан, в свою очередь помещенный в баню, температура которой регулируется при помощи контактного термометра. Некоторые вещества целесообразно не подвергать сушке, а возогнать их перед анализом в вакууме (см. стр. 707).

5. МИКРОПЕРЕГОНКА

5.1. Применение колбочек с воротничком для перегонки в полумикромасштабе

Преимущество колбочек с воротничком (рис. 616, *а* — *г*) состоит в том, что перегоняемые пары должны преодолевать лишь очень короткое расстояние; это позволяет осуществить вакуумную перегонку высококипящих веществ. Перегоняемая жидкость при этом не размазывается по большой поверхности, поэтому потери невелики.

В приборе, изображенном на рис. 616, *а*, можно перегонять от 50 *мг* до 2—3 *г* жидкости. Если количество перегоняемой жидкости очень мало, перегонку осуществляют из неподвижного слоя (как при молекулярной перегонке), т. е. испаряют молекулы с поверхности жидкости до начала кипения. При бо́льших количествах жидкости в колбу помещают очень тонкую стеклянную вату. Для того чтобы при этом вата не попала в воротничок, применяют вспомогательную стеклянную трубочку, которая свободно проходит до самого дна колбы. В трубочку вставляют кусочек стеклянной ваты, лишние волокна оплавляют в пламени горелки и выталкивают вату при помощи стеклянной палочки. Перегоняемую жидкость вводят из баллончика, длинный конец которого доходит до воротничка колбочки (техника работы с баллончиком была описана на стр. 694). Остатки перегоняемого образца смывают растворителем, поэтому объем колбочки должен быть в три (в случае малых количеств) или в два раза больше, чем объем воротничка. При перегонке колбочку с воротничком помещают в парафиновую или силиконовую баню, снабженную вспомогательным термометром (обычно при перегонке следует поддерживать температуру бани на 20—30° выше температуры кипения). Сначала осторожно отгоняют растворитель. Если перегонку проводят в вакууме, растворитель улетучивается; в противном случае его можно отсосать из воротничка в баллончик, капилляр которого следует соответствующим образом согнуть. При помощи такого же баллончика отбирают дистиллят или отдельные фракции.

Для проведения перегонки из колбочки с воротничком необходимы некоторое умение и опыт, так как содержимое колбочки при резком повышении вакуума часто перебрасывается в приемник. Поэтому необходимо отгонять сначала без вакуума основную массу растворителя. Затем вакуум постепенно повышают, одновременно понижая температуру бани. Для постепенного увеличения вакуума применяют кран, который позволяет точно регулировать напуск воздуха в систему. Для этого достаточно сде-

лать тонкие риски на пробке крана (см. рис. 136). Если же вопреки принятым мерам предосторожности часть вещества перебросит вместе с растворителем в воротничок, его можно извлечь при помощи баллончика с изогнутым

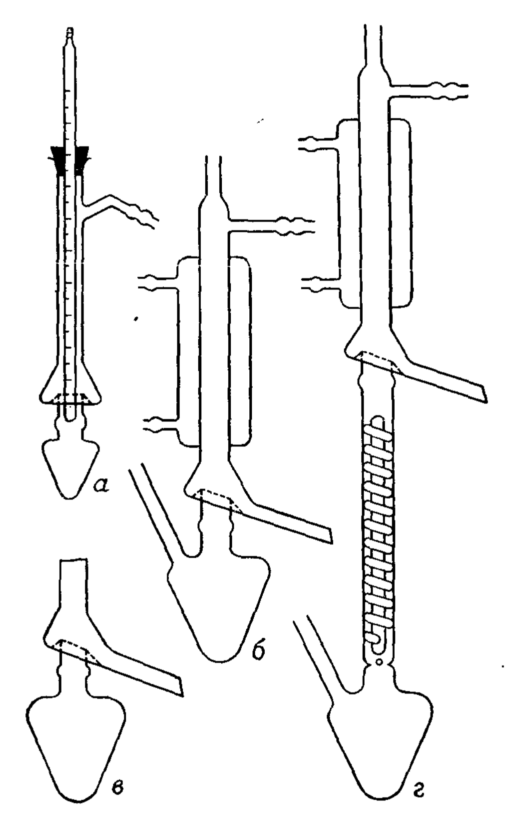


Рис. 616. Различные типы колбочек с воротничком.

кончиком и поместить обратно в колбочку; перегоняющийся растворитель будет постоянно омывать стенки, поэтому после трехкратной или четырехкратной промывки перегонку можно возобновить.

Когда наступит спокойное и равномерное кипение жидкости в колбочке, что обычно заметно по постепенному заполнению воротничка, температуру бани следует поддерживать по возможности постоянной, чтобы не отгонялись вышекипящие компоненты. Тем самым можно проводить и некоторое фракционирование, если в перегоняемом образце содержатся вещества, достаточно отличающиеся по температуре кипения. Для определения температуры кипения применяют термометр с возможно меньшим шариком, который помещают в колбочку. Если количество образца меньше 100 *мг*, перегонку проводят без термометра. После окончания перегонки термометр осторожно вынимают, не касаясь стенок колбочки, и оставшуюся на нем каплю дистиллята переносят в баллончик, в который отбирают дистиллят из воротничка. В тех случаях, когда перегонку ведут без внутреннего термометра, указывают интервал температур перегонки, конечно, с пометкой «температура бани». Это значение обычно на 20—30° выше, чем истинная температура кипения. При работе с высококипящими

жидкостями, как правило, достаточно использовать воздушный холодильник, в качестве которого служит трубка над воротничком. Эффективность такого холодильника можно повысить, если обмотать его влажной фильтровальной бумагой. Таким образом можно перегонять жидкости, кипящие в вакууме водоструйного насоса (10—15 *мм рт. ст.*) выше 80—100°. Для жидкостей, которые кипят ниже этой температуры, применяют колбочки с воротничком, снабженные водяным холодильником (рис. 616, *б*).

Поскольку разделительная эффективность колбочек с воротничком очень мала, их обычно можно использовать лишь для отделения остатков

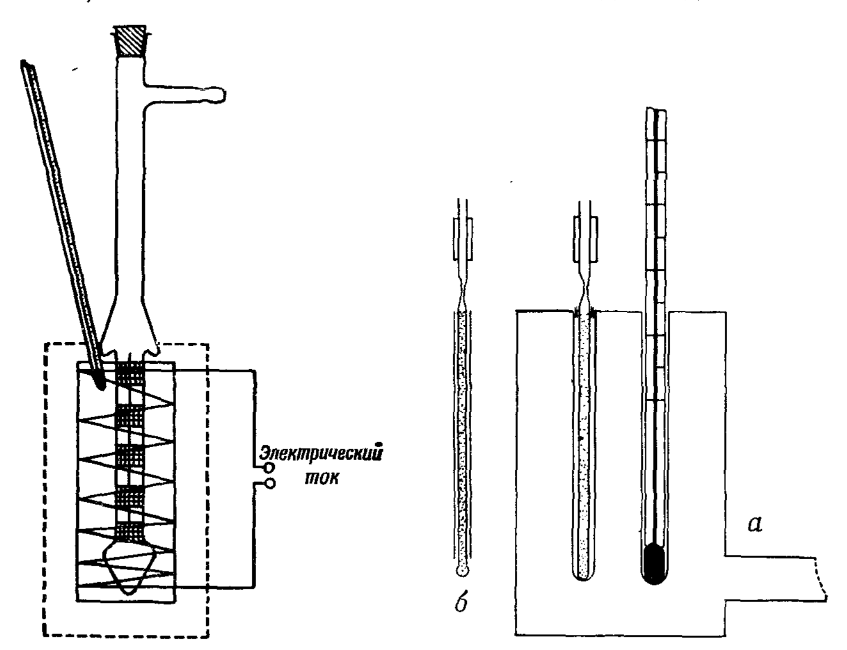


Рис. 617. Колбочка с микроколонкой.

Рис. 618. Прибор для микрофракционирования [27].

растворителя от высококипящих жидкостей или для отделения низкокипящего вещества от полимерного остатка. Эффективность ректификации можно несколько повысить, если вставить между колбочкой и воротничком небольшой дефлегматор (рис. 616, *г*). В таких колонках можно осуществить перегонку лишь количеств, превышающих 1 *г*. Во избежание перегрева при этом можно использовать тонкий капилляр, который вставляют через боковой отвод колбочки.

Колбочки с воротником, имеющим боковой отвод, удобны для фракционной перегонки жидкостей в количестве нескольких граммов (рис. 616, *б*, *в*).

Для проведения истинной ректификации в полумикромасштабе (60—1000 *мг*) служит прибор, изображенный на рис. 617. Температуру колонки можно плавно и очень тонко регулировать электрообогревом. В качестве ректификационной насадки в данном случае рекомендуется использовать насадку Бауэра и Кука [12], состоящую из полосок спиралевидной никелевой сетки. Отгонку ведут очень медленно, чтобы после отбора каждой фракции установилось термодинамическое равновесие.

5.2. Микроперегонка

Микроперегонку одной капли описал Эмих [15]. Более совершенная методика приведена Геттлером и Файном [19].

Мортон и Махони [27] описали метод микроперегонки с применением капилляров размером 130 × 1,5—2 *мм*, которые на расстоянии 3 *см* от верхнего конца сужены, а внизу запаяны или раздуты в небольшой шарик (см. рис. 618, *а*, *б*). Во втором случае (рис. 618, *б*) капилляр можно снабдить рубашкой из тонкостенной трубки размером 90 × 5 *мм*. Капилляры заполняют, как показано на рисунке, мелкорастертой стеклянной ватой. Каплю вещества помещают на дно капилляра (например, при помощи центрифуги). Заполненный капиллир вставляют в металлический нагревающий блок (9,5 × 6 *мм*) с контрольным термометром. Часть капилляра выше сужения обматывают полоской фильтровальной бумаги, смоченной водой, которая действует как холодильник. Блок медленно нагревают, пока в суженном месте не появится первая микрокапля. Ее засасывают в капилляр и определяют температуру кипения при помощи одного из известных микрометодов: по Сиволобову [28], Эмиху [16] или по Геттлеру [20]. Таким образом постепенно перегоняется вся жидкость. Полученные значения температуры кипения дают возможность построить кривую перегонки исследуемого вещества.

Следует отметить, что действительная ректификация, которая требует полного установления термодинамического равновесия, в случае малого количества образца неосуществима. Поэтому для разделения в микромасштабе смеси жидкостей с близкими температурами кипения следует использовать метод газовой распределительной хроматографии (стр. 514).

6. МИКРОВОЗГОНКА

Важным преимуществом возгонки, особенно при очистке органических веществ перед анализом, является то, что при этом за одну операцию можно удалить механические примеси и одновременно окончательно высушить вещество. По этой причине возгонка обычно является последней стадией очистки таких веществ, которые при кристаллизации удерживают молекулы растворителя (стероиды, тритерпены и др.).

В одной из предыдущих глав (стр. 309) был описан ряд приборов для возгонки в различных условиях. Многие из этих приборов по существу предназначены для работы с небольшими количествами вещества. Поэтому ниже описаны лишь три основных типа приборов для микровозгонки. Первый из них удобен для препаративного получения веществ в полумикромасштабе, т. е. в количестве примерно 1 *г*. Второй прибор представляет собой приспособление для микровозгонки, например, образцов в количествах, достаточных для измерения физических констант или микроэлементарного анализа. Наконец, последний прибор предназначен для получения сублиматов в таких количествах, которые позволяют идентифицировать вещества по форме кристаллов под микроскопом или по температуре плавления. Некоторые подробности о микровозгонке приведены в специальных обзорах [1, 3].

При возгонке органических веществ применяют, как правило, вакуум диффузионного насоса (ртутного, парафинового, силиконового), т. е. работают при давлении ниже 0,001 *мм рт. ст.* В некоторых случаях при этом фактически имеют дело не с возгонкой, а с молекулярной перегонкой, причем кристаллическим бывает часто лишь дистиллят, в то время как вещество улетучивается из жидкой фазы.

Для возгонки в вакууме образцов в количестве меньше 1 *г* служит прибор, снабженный холодильником типа «охлаждающий палец» и являющийся миниатюрной копией аппаратов, применяемых для очистки больших количеств веществ (см. рис. 312 в гл. XII). Преимущество прибора, изображенного на рис. 619, *а*, заключается в том, что при снятии сублимата с холодильника нет опасности загрязнения его смазкой, применяемой для уплотнения

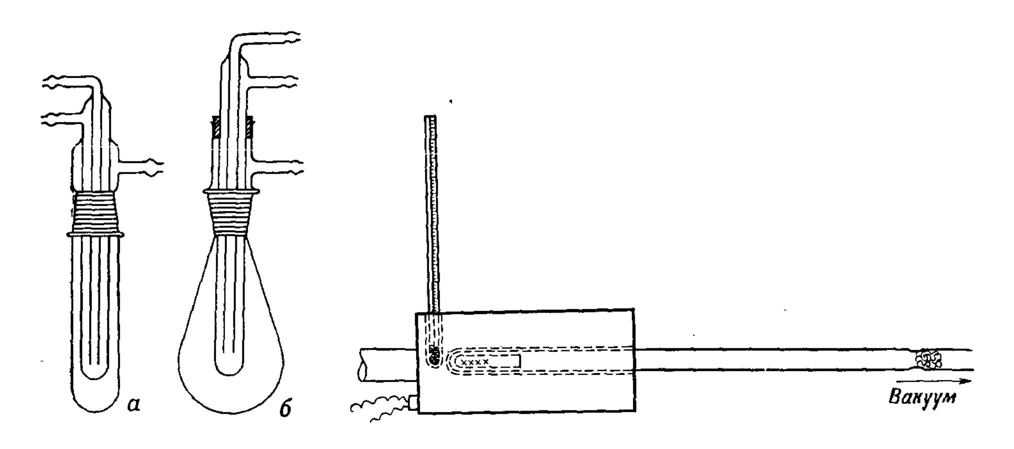


Рис. 619. Два типа приборов для препаративной возгонки.

Рис. 620. Микровозгонка в трубочке, помещенной в электрически обогреваемый блок.

шлифа. Прибор, показанный на рис. 619, *б*, позволяет использовать для возгонки любую колбочку с нормальным шлифом № 14, которая до этого, например, служила в качестве приемника при хроматографировании и т. п. Расстояние между холодильником и дном колбочки можно регулировать. После окончания возгонки сублимат можно снять с холодильника шпателем или растворить его в парах растворителя, кипящего в кристаллизационной пробирке. Второй метод удобно использовать в том случае, когда возгонку применяют для очистки вещества в сочетании с перекристаллизацией. Дело в том, что иногда удается выделить вещество возгонкой из такой смеси, из которой оно никогда бы не выкристаллизовалось.

Вакуумную возгонку малых количеств для анализа (10—100 *мг*) удобно осуществить в трубочке, помещенной в электрически обогреваемый блок. На рис. 620 приведена общая схема прибора. Температуру блока в интервале до 250° можно регулировать при помощи лабораторного автотрансформатора и следить за ней по показаниям термометра или термопары. Трубочку для возгонки помещают в отверстие, которое проходит почти через всю продольную ось блока. Диаметр отверстия составляет 0,8—1 *см*; длина трубочки — 20—25 *см*, ее диаметр — 0,7 *см*. Образец для возгонки вводят в трубку, помещенную в маленькую пробирку длиною примерно 3 *см*. Затем наружную трубку на расстоянии 5 *см* от открытого конца оттягивают так, чтобы можно было плотно вставить в нее тампон из ваты, препятствующий попаданию загрязнений из вакуумного шланга в ходе возгонки. Присоединив трубку к вакууму, ее начинают медленно нагревать до тех пор, пока не появится первый сублимат, и затем эту температуру поддерживают в течение всей возгонки. Для извлечения возогнанного вещества отрезают дно трубочки на 2—3 *см* ниже кольца сублимата. Затем вещество

осторожно снимают шпателем или же хранят его прямо в трубочке для возгонки, суженный конец которой запаивают. Второй конец закрывают полиэтиленовой или целлофановой пленкой.

Возгонку в вакууме можно осуществить в микромасштабе с помощью блока Кофлера (рис. 621).

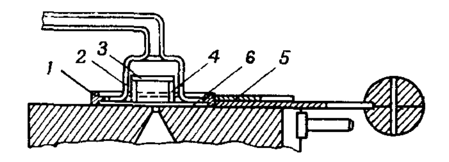


Рис. 621. Схема сборки деталей при микровозгонке на блоке.

1 — направляющее колечко; *2* — вакуумный колокол; *3* — круглое стеклышко (крышка); *4* — кольцо возогнанного вещества; *5* — проекция вспомогательного столика блока; *6* — нижняя пластинка.

Ячейкой для возгонки в данном случае служит пространство между нижней пластинкой и крышкой, которое ограничено кольцом из пришлифованной стеклянной трубки. Для проведения возгонки в вакууме все приспособление помещают под колокол, соединяемый с насосом. Такого типа возгонку применяют для микроидентификации некоторых легколетучих природных соединений (например, алкалоидов [26]). Другие конструкции приборов для микровозгонки описаны в обзорах [1, 3].

7. ЭКСТРАГИРОВАНИЕ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ

Общие методы экстрагирования были рассмотрены в гл. XVI. Здесь мы остановимся лишь на особенностях, встречающихся при проведении экстракции в полумикро- или микромасштабе. Более сложный случай противоточной экстракции рассмотрен на стр. 410.

Большое число приборов для экстракции твердых веществ в микромасштабе описано в книге Черониса [1]. Можно использовать миниатюрные приборы Сокслета и их модификации (микроэкстрактор Васицкого [31] или прибор Кольграфа [14], показанный на рис. 622).

В простейшем случае для экстракции используют делительную воронку. При экстракции в полумикромасштабе наиболее удобны цилиндрические воронки со стеклянной пришлифованной пробкой (рис. 623).

Однако при работе с такими воронками потери относительно велики, вследствие чего они оказываются непригодными, если объем жидкости меньше 5 *мл*. В этих случаях экстракцию проводят при помощи баллончиков (см. ниже).

Сушку экстракта осуществляют непосредственно в делительной воронке (при помощи сульфата натрия или магния, хлористого кальция и т. п.); для ускорения процесса осушения воронку время от времени встряхивают. Кончик делительной воронки протирают тампончиком из ваты, а высушенный раствор фильтруют через другой сухой тампон. Фильтрование можно ускорить, применяя повышенное давление (в случае эфира достаточно закрыть воронку пробкой и нагреть рукой). Затем воронку 2—3 раза промывают чистым растворителем. Чтобы избежать излишнего увлажнения, конец делительной воронки опускают под слой жидкости в приемнике.

Если объем жидкости составляет 1—2 *мл*, экстракцию можно осуществить при помощи баллончиков. При экстрагировании тяжелой жидкой фазы более легкой жидкостью их встряхивают в пробирке с пробкой. После разделения слоев верхний слой отбирают в баллончик. Если при этом в баллончик попало немного жидкости из нижнего слоя, ее можно вытеснить, нагревая баллончик рукой. Верхний слой переносят в другую пробирку, и в случае необходимости всю операцию повторяют.

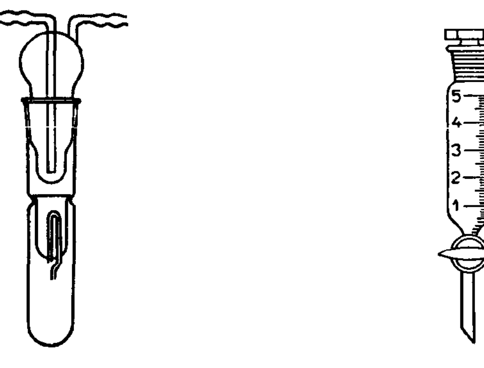


Рис. 622 Микроэкстрактор [14].

Рис. 623. Удобная форма небольшой делительной воронки.

При экстракции легкой фазы более тяжелой жидкостью экстрагирование можно проводить прямо в баллончике. После разделения слоев баллончик поворачивают открытым капилляром вниз и, нагревая шарик рукой, вытесняют по каплям нижний слой. Сушку в обоих случаях проводят прямо в пробирке, содержащей объединенный экстракт. После окончания сушки жидкость отфильтровывают в баллончик через ватный фильтр (стр. 695).

Для непрерывного экстрагирования небольших объемов жидкости можно использовать миниатюрные варианты экстракторов, описанных в гл. XVI (стр. 407). Для очень малых количеств Уоймэн и Райт [32] использовали микроэкстрактор, изображенный на рис. 370.

8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ ФИЗИЧЕСКИХ КОНСТАНТ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ВЕЩЕСТВА

8.1. Определение температуры плавления

Определение температуры плавления классическим методом, т. е. в капилляре, по существу, проводится в микромасштабе; описание этого метода приведено во всех основных руководствах по органической химии и органическому анализу (см., например, [2]).

Для микроопределения температуры плавления применяют нагревающие блоки, чаще всего блок Кофлера [3, 25], позволяющий измерить с большой степенью точности температуру плавления даже одного кристаллика и наблюдать плавление под микроскопом. При этом используют термометры, откалиброванные в данном блоке при помощи веществ с точно известной температурой плавления; поэтому при работе с блоком Кофлера получают непосредственно исправленные значения температуры плавления.

Методика определения температуры плавления с использованием блока описана в монографии Кофлера [3]. Схематически один из блоков этого типа изображен на рис. 624. Образец в количестве долей миллиграмма (0,1 *мг*) помещают на стеклянную пластинку и накрывают такой же пластинкой сверху. Плавным кругообразным движением пластинок кристаллики измельчают и помещают при помощи направляющего колечка под верхнюю стеклянную пластинку (крышку), касающуюся металлического

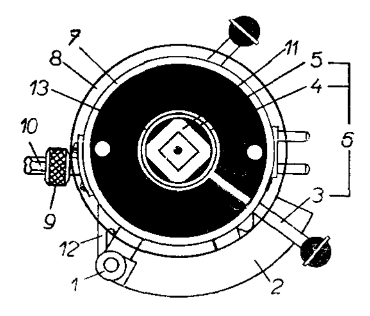


Рис. 624. Схема сборки блока при определении температуры плавления.

1 — наружное металлическое кольцо; *2* — вспомогательный столик; *3—6* — детали направляющего колечка; *7* — защитное кольцо; *8* — стеклянная пластинка (верхняя), *9*, *10* — гайка и канал для термометра; *11* — образец на стеклянной подложке; *12* — винт для установки; *13* — вырез для кюветы.

кольца. За поведением образца следят через окуляр микроскопа. В поле зрения должно быть несколько кристалликов или их обломков. Затем включают нагреватель, который отрегулирован при помощи вспомогательного сопротивления так, чтобы в интервале предполагаемой температуры плавления температура поднималась на 4° в 1 *мин*. В случае соединений с неизвестной температурой плавления следует сначала определить температуру плавления ориентировочно при более быстром подъеме температуры. Второе определение рекомендуется проводить с той же закристаллизовавшейся пленкой, если только вещество не разлагается при температуре плавления. Наибольшей точности при определении можно достичь, если настроить блок так, чтобы при плавлении вещества температура блока больше не поднималась. Под микроскопом при этом можно наблюдать наряду с расплавленным веществом и кристаллы. При малейшем понижении температуры количество кристаллов увеличивается, и наоборот.

Начало плавления отмечают по появлению на гранях кристаллов капелек жидкости, конец плавления отмечается в момент исчезновения последнего кристалла.

При помощи блока Кофлера можно осуществить также микровозгонку, определение показателя преломления в расплаве и микроопределение молекулярного веса по методу Раста. Подробная методика проведения этих операций приведена в монографии [3].

8.2. Определение температуры кипения

При соблюдении ряда условий температуру кипения индивидуальных химических веществ можно определить с точностью $\pm 0{,}5°$. В литературе описано большое число методов определения температуры кипения (см.,

например, [16, 18, 28, 29]). В случае очень малых количеств поступают следующим образом. Конец трубочки диаметром 0,5—1 *мм* вытягивают в капилляр диаметром примерно 0,1 *мм*. Отрезав кончик в самом узком месте, получают микропипетку, в которую засасывают столбик исследуемой жидкости высотой примерно 1—1,5 *мм*. Затем конец капилляра быстро запаивают так, чтобы на дне остался маленький пузырек воздуха. Приготовленный капилляр прикрепляют к термометру, как принято при определении температуры плавления, и вставляют в баню. В качестве температуры кипения отмечают температуру, при которой верхний край пузырька достигнет поверхности жидкости в бане. Для проверки определение повторяют, остудив баню примерно на 10°.

Для получения точных результатов следует учитывать атмосферное давление. Для этого необходимо найти поправку на температуру кипения

Таблица 72

Эталоны для определения температуры кипения (при 760 *мм рт. ст.*) [1]

Соединение	Т. кип., °С	Соединение	Т. кип., °С
Бромистый этил	38,40	Циклогексанол	161,10
Ацетон	56,11	Анилин	184,40
Хлороформ	61,27	Метилбензоат	199,50
Четыреххлористый углерод	76,75	Нитробензол	210,85
		Метилсалицилат	222,95
Бензол	80,10	*n*-Нитротолуол	238,34
Вода	100,00	Дифенилметан	264,4
Толуол	110,63	α-Бромнафталин	281,2
Хлорбензол	131,84	Бензофенон	306,10
Бромбензол	156,15		

при помощи какой-нибудь жидкости с известной и достаточно близкой температурой кипения. В табл. 72 приведены некоторые соединения, для которых известна точная температура кипения при 760 *мм рт. ст.* [1].

В литературе описаны также приборы для микроопределения температуры кипения при пониженном давлении (см., например, [21]).

8.3. Определение удельного веса

Для определения удельного веса в микромасштабе применяют преимущественно пикнометры различных типов.

Некоторые простые и легко изготовляемые пикнометры изображены на рис. 625, *а* и *б*. При взвешивании на полумикровесах, т. е. с точностью до 0,01 *мг*, необходимо, чтобы в случае относительно летучих веществ кончик пикнометра был достаточно тонким, чтобы снизить потери за счет испарения. Напротив, для вязких жидкостей удобны пикнометры с несколько большим отверстием. Обычно пикнометр калибруют с помощью дистиллированной воды. Важно, чтобы жидкость заполняла пикнометр не выше метки, так как в противном случае получают искаженные значения. Пикнометр удобнее всего заполнять засасыванием через вспомогательную трубочку (рис. 625, *в*), которую соединяют с пикнометром шлангом из винидура.

В расширенную часть этой трубочки помещают ватный фильтр. Исследуемую жидкость следует поместить в небольшую стеклянную чашечку (рис. 625, *г*). Заполненный пикнометр очищают при помощи полоски фильтровальной бумаги и выдерживают при комнатной температуре 2—4 *мин*. Затем проверяют положение мениска, который обычно в результате охлаждения отходит от метки. Для введения недостающего количества жидкости кончиком пикнометра слегка касаются капельки образца (помещенного, например,

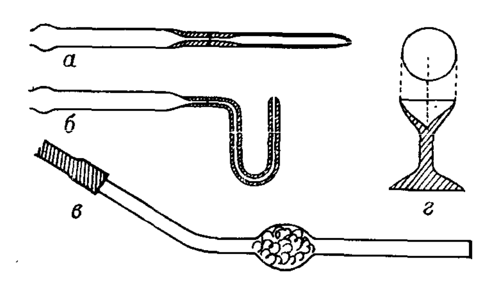


Рис. 625. Два типа пикнометров (*а*, *б*), трубочка для всасывания (*в*) и микрочашечка (*г*).

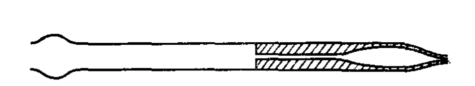


Рис. 626. Автоматический микропикнометр [9].

на стеклянную пластинку). Затем пикнометр отделяют от вспомогательной трубочки, которая одновременно служила в качестве держателя, и взвешивают.

Более точен и надежен пикнометр автоматически заполняющийся до метки [9]. Принцип действия этого прибора состоит в том, что большую часть жидкости засасывают при помощи вспомогательной трубочки, и как только мениск подойдет к верхнему сужению капилляра, ему дают автоматически заполниться под действием капиллярных сил. При этом пикнометр держат под углом 5° над горизонтальной плоскостью. Уровень жидкости в капилляре всегда устанавливается в том месте, где кончается ровно отрезанный конец капилляра, припаянный к более широкой трубке пикнометра (см. рис. 626).

Объем пикнометров может быть произвольным и составляет обычно 0,03—0,1 *мл*. Точное значение этого объема определяют, многократно калибруя водой. Удобно работать в весовой, температура которой поддерживается постоянной. Чаще всего приводят значение d_4^{20}, т. е. удельный вес, отнесенный к удельному весу воды при 4°, а также значение d_{20}^{20}, т. е. удельный вес, отнесенный к удельному весу воды при температуре 20°. В США обычно указывают значение d_{25}^{25}.

8.4. Определение показателя преломления

Показатель преломления жидкостей определяют обычно при помощи рефрактометра Аббе с одной каплей пробы, т. е. минимально около 20 *мг*. Однако можно обойтись и гораздо меньшим количеством. Так, например, Албер и Брайант [8] использовали с этой целью полоску очень тонкой шелковистой бумаги (для этой цели лучше всего подходит бумага, предназначенная для чистки оптических линз), которая посередине пропитывалась следами исследуемого вещества (2—5 *мг*). Эта полоска бумаги с веществом помещается для измерения на нижнюю призму рефрактометра. Несколько видоизмененный вариант этого метода описал Блом [11].

Для определения показателя преломления в расплаве Кофлер [3] разработал микрометодику измерения в блоке без рефрактометра. Для проведения определения необходимо иметь набор образцов стеклянной пыли с известными, все возрастающими показателями преломления. Измерение проводят в монохроматическом свете (обычно применяют красный фильтр). Следы стеклянной пыли смешивают с кристаллами исследуемого вещества и нагревают до температуры его плавления. Опуская и поднимая тубус микроскопа, следят за движением границы частичек стекла: Если показатель преломления подобранного стекла и расплава одинаковы, граница исчезает и частички стекла в расплаве становятся невидимыми. В том случае, если показатель преломления вещества больше показателя преломления стеклянного порошка, при поднимании тубуса частицы стекла как бы расширяются; при опускании тубуса наблюдается обратное явление. Найдя два образца, между которыми находится показатель преломления исследуемого вещества, получают информацию о приблизительном его значении. Можно найти и более точное значение, используя то явление, что при повышении температуры расплава его показатель преломления понижается намного быстрее, чем показатель преломления стеклянной пыли.

8.5. Измерение угла оптического вращения

Способы измерения оптического вращения в микромасштабе описаны в некоторых оригинальных работах (см., например, [10, 17]). Очень простой способ заключается в следующем. Для измерения оптического вращения

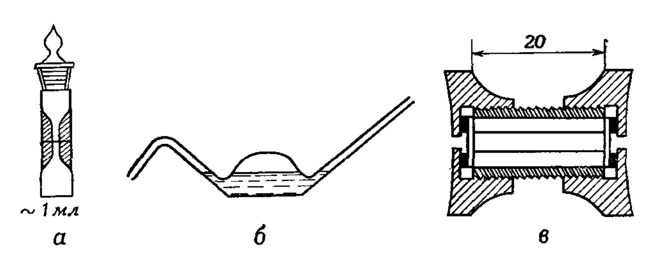


Рис. 627. Пикнометр для определения оптического вращения (*а*), «уточка» для добавления растворителя (б) и микротрубочка (разрез) (*в*).

изготовляют трубочку длиной 5 *см* и с внутренним капиллярным отверстием диаметром 0,4—0,5 *см*. Для наполнения трубочки таких размеров достаточно менее 1 *мл* жидкости. Раствор для измерения оптического вращения приготовляют в пикнометре объемом примерно 1 *мл*, как показано на рис. 627, *а*. Калибровку проводят дистиллированной водой. Навеску вещества берут прямо в пикнометре в количестве 10—50 *мг* (т. е. получают раствор с $c = 1 - 5$ *г*/100 *мл*). Затем навеску растворяют (лучше всего в хлороформе) и раствор доводят до метки, осторожно прикапывая растворитель из баллончика или из «уточки», изображенной на рис. 627, *б*. Затем раствор тщательно перемешивают и быстро заполняют им трубку при помощи сухого баллончика так, чтобы потери за счет испарения были минимальными. После окончания измерения оптического вращения вещество можно извлечь тем же баллончиком.

Причинами ошибок измерения являются обычно относительно низкая концентрация измеряемого раствора и слишком короткая трубка. В случае жидких веществ можно достичь большей точности, если проводить измерения

без разбавления растворителем, например в трубке длиною 2,00 *см*. Такую короткую трубку можно изготовить из капилляра с внутренним диаметром 2 *мм* (рис. 627, *в*). Капилляр в данном случае помещается в металлический кожух и закрывается с обеих сторон стеклянными пластинками, которые закрепляются муфточками. Отверстия в муфточках должны быть меньше, чем сечение капилляра, чтобы не происходило лишнего рассеивания света. В такую трубку помещают не более 0,10 *мл*, т. е. примерно 100 *мг* вещества. Трубку заполняют при помощи баллончика (см. стр. 701).

ЛИТЕРАТУРА

1. Черонис Н., Микро- и полумикрометоды органической химии, ИЛ, М., 1960.
2. Jureček M., Organická analysa I, Nakladatelstvi ČSAV, Praha, 1955.
3. Kofler L., Kofler A., Thermomikromethoden, Verlag Chemie, Weinheim, 1954.
4. Крель Э., Руководство по лабораторной ректификации, ИЛ, М., 1960.
5. Либ Г., Шенигер В., Синтез органических препаратов из малых количеств веществ, Госхимиздат, Л., 1957.
6. Morton A. A., Laboratory Technique in Organic Chemistry, McGraw-Hill Book Comp., New York, 1938.
7. Шрайнер Р., Фьюсон Р., Систематический качественный анализ органических соединений, ИЛ, М., 1950.
8. Alber H. K., Bryant J. T., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **12**, 305 (1940).
9. Anderson H. H., Anal. Chem., **24**, 579 (1952).
10. Békésy N., Biochem. Z., **312**, 103 (1942).
11. Blohm L., Acta Chem. Scand., **4**, 1945 (1950).
12. Bower J. R., Jr., Cooke L. M., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **15**, 290 (1943).
13. Cockburn W. F., Canad. J. Chem., **29**, 715 (1951).
14. Colegrave E. B., Analyst, **60**, 90 (1935).
15. Emich F., Mikrochemisches Praktikum, München, 1931.
16. Emich F., Monatsh., **38**, 219 (1917).
17. Fischer E., Ber., **44**, 129 (1911).
18. Fischer W., Chemie, **55**, 244 (1942).
19. Gettler A. O., Fine J., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **11**, 469 (1939).
20. Gettler A. O., Mikrochemie, **11**, 174 (1932).
20a. Gut J., Šedivý L., Chem. listy, **46**, 284 (1951).
21. Hays E. E., Hart F. W., Gustavson R. G., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **8**, 286 (1936).
22. Horák V., Chemie, **10**, 588 (1958).
23. Horák V., Chem. listy, **48**, 616 (1954).
24. Horák V., Chem. listy, **54**, 723 (1960).
25. Kofler L., Mikrochemie, **15**, 242 (1934).
26. Kofler L., Lennartz H. I., Mikrochemie, **33**, 70 (1947).
27. Morton A. A., Mahoney F. J., Ing. Eng. Chem., Anal. Ed., **13**, 494 (1941).
28. Сиволобов М. И., Ber., **19**, 795 (1886).
29. Smith A., Menzies A. W. C., J. Am. Chem. Soc., **32**, 897 (1910).
30. Svoboda M., Chem. listy, **53**, 31 (1959).
31. Wasitzky A., Mikrochemie, **11**, 1 (1932).
32. Wayman M., Wright G. F., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **17**, 55 (1945).

ГЛАВА **XXVII**

Хранение препаратов

В. ГЕРОУТ

Как правило, химики стремятся сохранить образцы изучаемых или синтезированных веществ. Особенно это относится к веществам, синтезированным впервые, или к препаратам, полученным новым способом. Обычно от основного продукта для хранения отбирают небольшое количество (от 500 до 50 *мг*), а в случае работы с малыми количествами — еще меньше. Наличие таких образцов дает возможность в спорных случаях определить температуру плавления смешанной пробы, проверить некоторые физические свойства (ИК- и УФ-спектры), биологическую активность и т. д. Кроме того, наличие образцов в ряде случаев позволяет идентифицировать побочные продукты, образующиеся при том или ином синтезе, доказать идентичность вновь приготовленных веществ, полученных тем же автором другим путем или различными авторами. Практика показывает, что отбор малых количеств препаратов или отдельных полупродуктов оправдан даже тогда, когда речь идет о веществах очень ценных и малодоступных. Наличие образцов экономит много времени и труда, связанного с повторным синтезом эталонов.

Отобранные образцы препаратов необходимо хранить в условиях, исключающих их загрязнение, разложение на воздухе и т. д. При хранении значительных количеств препаратов следует соблюдать те же требования, которые предъявляются к хранению реактивов вообще [2]. Твердые вещества хранят *в склянках с широким горлом*, снабженных корковой пробкой, завинчивающейся пластмассовой крышкой или притертой стеклянной пробкой. Жидкости хранят в *склянках с узким горлом*. Летучие жидкости и жидкости, разъедающие пробки, хранят в стеклянных *ампулах*.

С развитием химии пластических масс широкое распространение получила тара, изготовленная из полиэтилена, полипропилена и других синтетических материалов. Для длительного хранения органических препаратов такая тара не всегда пригодна. Пластмассовая посуда очень устойчива к действию неорганических химикалиев и воды и в ней можно хранить даже такие агрессивные вещества, как фтористоводородную кислоту. Вместе с тем пластмассы неустойчивы к действию органических растворителей, которые в значительной степени могут диффундировать через стенки пластмассовых изделий. При хранении органических веществ в пластмассовых емкостях потери могут доходить до 100% [1, 3]. Кроме того, не известно, в какой степени загрязняются органические вещества в контакте с полиэтиленом. Можно ожидать также и небольшой диффузии паров растворителей извне, если тара находится в помещении, где хранятся растворители.

Особое внимание следует уделять условиям хранения малых количеств веществ, особенно таких, очистка которых требует большого труда, так как любое загрязнение химически индивидуальных веществ приводит к порче образца.

Кристаллические вещества чаще всего хранят *в стеклянных трубочках* (рис. 628, *а*, *б*) диаметром от 5 до 10 *мм* и длиной от 50 до 100 *мм* с плоским

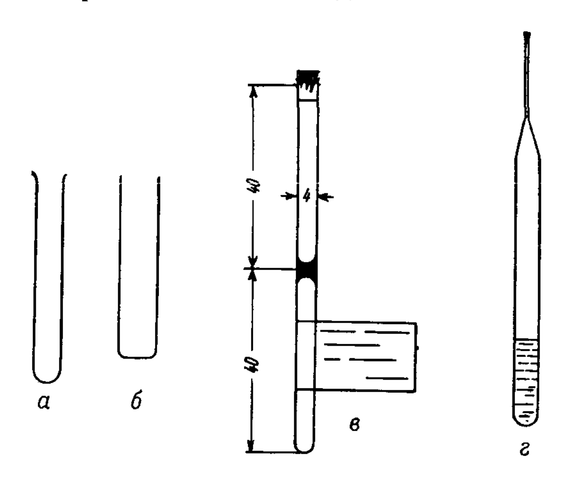


Рис. 628. Трубки для хранения малых количеств образцов.

а — микропробирка; *б* — микропробирка с плоским дном; *в* — пробирка с держателем, снабженным этикеткой; *г* — ампула для хранения жидкости.

или закругленным дном; верхний конец трубки оплавляют или развальцовывают. Препараты помещают в тщательно высушенную трубку при помощи микрошпателя. Эту операцию обычно проводят, помещая трубку над листом чистой гладкой бумаги.

Трубочку с образцом закрывают корковой пробкой, нижний конец которой обычно оборачивают алюминиевой фольгой. Целлофан для этой цели малопригоден. В настоящее время пробки чаще оборачивают тонкой полиэтиленовой пленкой.

Упакованный препарат снабжают этикеткой, на которой указывают не только название соединения, но и некоторые его константы (для твердых веществ — температуру плавления, для жидкостей — удельный вес, коэффициент преломления и т. д.), дату приготовления и, наконец, фамилию автора.

Величина трубки должна соответствовать количеству образца. Маленькие образцы нельзя помещать в трубки большого диаметра, так как вещество размажется по стенкам. *Очень малые образцы* помещают в сосуды специальной формы, получаемые запаиванием узкой трубки посередине (см. рис. 628, *в*). Достоинство этих сосудов состоит в том, что этикетку можно приклеивать к нижней части трубки, не закрывая ею образца.

Малые количества жидкостей хранят обычно в так называемых *баллончиках*, изображенных на рис. 602. Их преимущества перечислены в гл. XXVI на стр. 694. Для длительного хранения более удобны *ампулы*, изготовленные из стеклянной трубки, так как они более прочны. Заплавленная ампула изображена на рис. 628, *г*. Длинный толстостенный капилляр позволяет многократно открывать и снова запаивать ампулу после взятия

образцов препарата. Жидкости, которые разлагаются при нагревании, надо вносить в ампулу с круглым дном с помощью капиллярной пипетки, не загрязняя верхней части трубки. Затем верхнюю часть трубки вытягивают в капилляр и ампулу запаивают. Жидкости, кипящие без разложения, можно засасывать в нагретые ампулы, после чего оттянутый капилляр запаивают. Хранение малых количеств жидкости в стеклянных трубках, закрытых корковыми или резиновыми пробками, совершенно недопустимо.

Нестойкие вещества или вещества, изменяющиеся под действием воздуха, при длительном хранении требуют дополнительных мер предосторожности. Например, *гигроскопичные вещества* следует хранить под корковой пробкой, залитой парафином. Ампулы, содержащие *сильные основания*, помещают в трубки бóльшего диаметра, заполненные гранулированным едким кали. *Препараты, окисляющиеся на воздухе*, хранят в стеклянных ампулах в среде инертного газа. *Вещества, чувствительные к свету*, хранят в трубках или ампулах из темного стекла.

Очень часто возникает необходимость в пересылке образца вещества для определения температуры плавления смешанной пробы, снятия инфракрасного спектра или спектра ядерно-магнитного резонанса. Проще всего переслать образец в письме. В этом случае кристаллический образец упаковывают в целлофан и вкладывают в пакетик из полиэтиленовой пленки (размером приблизительно 2×3 *см*), который герметично заплавляют. В такой таре можно пересылать и довольно летучие вещества.

Полиэтиленовый пакетик заплавляют следующим образом: ровно обрезанные края пленки зажимают между двумя дощечками так, чтобы пленка высовывалась на 2—3 *мм*. После прогревания на пламени выступающей части пленки образуется ровный и прочный шов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bassiri T., Am. Perf. & Aromatics, **1960**, 160.
2. Československá státní norma 684041, Průmysl. vydavatelství, Praha, **1952**.
3. Temple E. J., J. Soc. Cosm. Chemists, **1959**, 199.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

СОДЕРЖАНИЕ

**ЛАБОРАТОРНАЯ ТЕХНИКА
ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Редактор *Г. Б. Шкляева*
Художннк *Л. Д. Датько*
Художественный редактор *Е. И. Вескова*
Технический редактор *Л. М. Харьковская*
Корректор *А. Ф. Рыбальченко*

Сдано в производство 31/III 1966 г.
Подписано к печати 3/IX 1966 г.
Бумага $70 \times 108^1/_{16}$=23,5 бум. л.
65,8 печ. л., Уч.-изд. л. 60,12.
Изд. № 3/3021 Цена 4 р. 51 к. Зак. 207

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
Москва, 1-й Рижский пер., 2

Московская типография № 16
Главполиграфпрома Комитета по печати
при Совете Миннстров СССР
Москва, Трехпрудный пер., 9